АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ XXIX

9
ВЫПУСК

СЕНТЯБРЬ
1955

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

О СВЯЗИ МЕЖДУ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬЮ И МИГРАЦИЕЙ ЭНЕРГИИ В БЕЛКОВЫХ И ДРУГИХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛАХ

Н. В. Риль

Исследования, представленные автором в предыдущих статьях [1—3], имели конечной целью выяснение вопроса о возможности и механизме «миграции» энергии и зарядов в органических образованиях, в частности в белках.

Под «миграцией» энергии [4—7] мы понимаем те явления, когда энергия, сообщенная (возбуждением, ионизацией или химической реакцией) атому или комплексу атомов («центру») конденсированной фазы, переносится как целое, т. е. без растрачивания или диссипации, на другой, отдаленный атом (или центр), причем перенос происходит без посредства какой-нибудь радиации и без посредства обычной диффузии атомов.

Известны различные типы миграции энергии, глубоко отличающиеся друг от друга физической природой процесса. Приведем несколько примеров. Миграция энергии, происходящая при люминесцентных и фотохимических процессах в ионных кристаллах, основана на перемещении электронов и «электронных дефектов» («дырок») в энергетических зонах этих кристаллов [4—6]. Этот тип миграции энергии, связанный с бимолекулярным характером [6,8—13] рекомбинации элементарных зарядов в кристалле, называют иногда «электронной» миграцией энергии [6]. Совершенно иную физическую природу имеют процессы миграции энергии, наблюдаемые в растворах люминесцирующих веществ (красителей) [7,14—23], а также и в макромолекулах некоторых красителей, способных к полимеризации [5, 24—26]. Здесь передача энергии имеет характер резонанса между молекулой, отдающей энергию, и молекулой, воспринимающей энергию. Миграцию энергии в кристаллах полициклических углеводородов (антрацен—тетрацен и т. п.) [23, 27—30] также следует рассматривать как особую группу явлений; при их толковании предпочтительно пользуются понятием «экситон» [7, 31]. Имеются наблюдения [5, 6, 32—35], указывающие на возможность участия миграционных процессов в области биохимических явлений. Подход к биохимическим проблемам при помощи представления о миграции энергии сам по себе чрезвычайно привлекателен. Однако для достижения прогресса в этом направлении нельзя обойтись без широкого и глубокого экспериментального изучения вопроса. Задачу физика следует видеть здесь в первую очередь в нахождении новых экспериментально обоснованных фактов, на которые можно бы было опереться при дальнейшем рассмотрении проблемы.

Какие типы миграции энергии заслуживают внимания с точки зрения биохимических вопросов? Во-первых, имеются наблюдения, указывающие на возможность «резонансной» миграции энергии между молекулами некоторых красителей, участвующих в фотосинтезе [7, 36—39]. Во-вторых, существуют указания на возможность какого-то рода миграции энергии в белковой молекуле. С этим последним вопросом и связано исследование, излагаемое в данной статье.

Для объяснения некоторых особенностей действия энзимов, в частности цитохромов, участвующих в окислительно-восстановительной системе организмов, было выдвинуто предположение [32—35], что между отде-

10^{-12} — 10^{-15}. Время жизни ионной пары весьма коротко; рекомбинация зарядов происходит по механизму мономолекулярной реакции.

Чтобы оценить, сколько раз в секунду нейтральная молекула переходит в состояние ионной пары (и обратно), надо знать энергию активации для образования ионной пары, а также «фактор частоты» z_1 для этого процесса (см. [1—3]).

Нетрудно видеть, что энергия активации B^* для образования ионной пары может лишь незначительно превышать свободную энергию B ионной пары. Действительно, энергия активации B^{**} для обратного процесса, т. е. для рекомбинации катиона и аниона ионной пары, должна иметь очень малое значение (не больше, чем 0,1 eV), потому что мы имеем здесь дело с воссоединением двух противоположных зарядов. Так как $B^* = B + B^{**}$, то, следовательно, энергия активации B^* для образования ионной пары может превышать величину B в лучшем случае на 0,1 eV. Иными словами, энергия активации для образования ионной пары должна иметь тот же порядок, что и свободная энергия B ионной пары, и лишь незначительно превышать последнюю. Для нафталина, например, энергия активации B^* должна быть порядка 0,7—0,8 eV. Если считать, что «фактор частоты» z_1 равен kT/h, то получается, что молекула нафталина (в кристалле) переходит при комнатной температуре $(kT/h) \cdot 10^{-12} \approx$ ≈ 100 раз в секунду в состоянии ионной пары!

У других изучавшихся нами органических твердых веществ получились еще меньшие значения величины B, так что у них вероятность перехода молекулы в состоянии ионной пары должна быть еще больше.

Обычно молекула, перешедшая в состояние ионной пары, быстро возвращается в свое первоначальное, нейтральное состояние; но если имеется какой-нибудь «акцептор» для электрона (или протона), покинувшего молекулу, то он не вернется к молекуле. Таким «акцептором», захватывающим заряд, покинувший молекулу, может служить, например, чужеродный ион, появившийся вблизи, или же ион, возникший под действием ионизирующего излучения. Экспериментально мы имитируем такой процесс «захвата» заряда, покинувшего молекулу, посредством полей высокой напряженности. Поле высокой напряженности является также «акцептором», препятствующим возвращению электрона (или протона) к покинутой им молекуле [2].

Таким образом, в присутствии «акцептора» (чужеродного иона, сильного внешнего поля) ионные пары уже не являются «короткоживущими», а переходят в состояние полной ионизации (или, по крайней мере, стабилизируются в состоянии ионной пары). Став стабильным ионом, молекула может, в свою очередь, действовать как «акцептор» по отношению к следующей соседней молекуле. Передаваясь таким образом от молекулы к молекуле, заряд может перемещаться на большие расстояния.

Итак, мы видим, что в конденсированных фазах органических веществ, полимеризатах и макромолекулярных системах существует механизм, передающий элементарные заряды на большие расстояния. Эта передача происходит не за счет малого смещения очень многих заряженных частиц (т. е. не наподобие обычной диэлектрической поляризации), а за счет большого смещения сравнительно небольшого числа последовательно расположенных заряженных частиц. Смещение заряда происходит по определенному «каналу», т. е. наподобие «пробоя». Это и есть те «пробои» белковых и других макромолекул, о которых мы говорили выше.

Наличие этого рода миграции заряда и энергии обусловлено термическим движением. Поэтому скорость этого вида миграции гораздо ниже скорости «электронной» миграции энергии в ионных кристаллах, не говоря уже, разумеется, о скорости «резонансной» миграции энергии. По порядку скорость передачи энергии в рассматриваемом случае соответствует примерно тысяче межатомных расстояний в секунду. Такая небольшая скорость получается, однако, только для тех высокоизолирую-

щих неполярных веществ, о которых мы говорили до сих пор; для белковых молекул следует считать вероятной гораздо большую скорость (см. ниже).

Передача заряда и энергии рассматриваемого здесь типа обусловлена не только тепловым движением, но и действием сильных полей в непосредственной близости ионов, т. е. «пробойным» характером смещения зарядов.

Итак, миграция энергии и элементарных зарядов в органических макромолекулах и твердых фазах оказывается прямым следствием электрофизических свойств таких веществ и в принципе больше не представляет собой проблемы.

Возможно, что и явление «обратимых пробоев», описанное в одной из предыдущих статей [2], связано с эффектами рассматриваемого рода. Правда, механизм этого типа пробоев может быть объяснен и на основании различных других существующих теорий пробоя. Но можно предложить на рассмотрение и следующий механизм. Может быть, что «обратимые пробои» связаны с образованием цепочек из взаимно стабилизирующих друг друга ионных пар. Такая цепочка или целый пучок таких цепочек может взять начало на какой-нибудь точке электрода, имеющей особо высокую напряженность поля (пылинке, царапине и т. п.). Если ионная пара находится в очень сильном поле, то она имеет значительную вероятность либо распасться на «свободные ионы» [2], либо стабилизироваться под действием поля и ориентироваться в направлении поля. Есть основание ожидать, что в достаточно сильном поле «фактор частоты» z_2 рекомбинации ионов ионной пары уменьшается, т. е. равновесная концентрация ионных пар увеличивается (ионные пары становятся менее короткоживущими). Кроме того, в полях порядка 10^6—10^7 V/см уже должно иметь место снижение энергии образования ионной пары B, что тоже приводит к увеличению равновесной концентрации ионных пар. И свободный ион, и стабилизированная ионная пара должны, разумеется, производить стабилизирующее действие на соседние ионные пары (ср. аналогичный эффект у льда [3]). Нетрудно убедиться, что ассоциация и взаимная стабилизация ионных пар должны привести к образованию дипольных цепочек. Если образовалась цепочка, проходящая от одного электрода до другого, то это эквивалентно переходу элементарного заряда с одного электрода на другой. Достаточно образоваться 10^9 таких цепочек на 1 см^2, чтобы (при наших экспериментальных условиях) произошел «скачок» или «обратимый пробой», и разность потенциалов на электродах спала на 100V. Вследствие этого снижения напряженности поля цепочки опять распадаются и пробой прекращается.

Может быть, обоснованное здесь представление о «короткоживущих ионных парах» поможет интерпретировать еще одно явление, наблюдаемое в области биохимии, а именно: преимущественное взаимное притяжение тождественных макромолекул, в частности белковых молекул, в растворе [43]. Процесс образования и исчезновения «ионных пар» имеет, несмотря на свой статистический характер, некоторую среднюю или наиболее вероятную частоту. Если рассматривать большую макромолекулу, то в ней может образовываться множество различных ионных пар, каждая из которых имеет свою характерную «частоту». Вся макромолекула в целом имеет, следовательно, некоторый «спектр» частот всех возможных в ней ионных пар и их комбинаций. Если к данной макромолекуле приблизилась другая тождественная макромолекула, то можно представить себе, что ионные пары одной макромолекулы «входят в такт» с ионными парами другой молекулы. Мы видели выше, что ионные пары действуют друг на друга стабилизирующе; поэтому можно представить себе, что аналогичные ионные пары (или цепочки из ионных пар) в двух соседних макромолекулах образуются и рекомбинируют, если не синхронно, то, по крайней мере, с некоторым приближением к синхронности, а если это так, то между двумя тождественными макромолекулами должны возникать большие силы притяжения.

Особый интерес для нашей цели имеет приведенное в предыдущей статье представление об образовании во льду цепочек поляризованных молекул, по которым протон может перемещаться с большой скоростью без затраты значительной энергии активации [3]. Уже на основании поведения органических изоляторов мы пришли к заключению об образовании «каналов», по которым происходит передача заряда на большие расстояния. Но цепочки из ориентированных водородных мостиков имеют и по своей хи-

мической структуре близкое отношение к тем образованиям и процессам, которые могут иметь место у белка.

Проход протона по цепочке, состоящей из однозначно поляризованных водородных мостиков, — это процесс, имеющий очень большое сходство с теми процессами миграции заряда и энергии, которые могут быть приняты и у белка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве примера белкового вещества мы выбрали для наших опытов желатину. Применялись тщательно очищенная диализом желатина и фабричная листовая желатина фирмы Агфа, применяемая для оптических фильтров. Изучалась зависимость электропроводности от температуры и от напряженности поля при различных содержаниях воды в желатине.

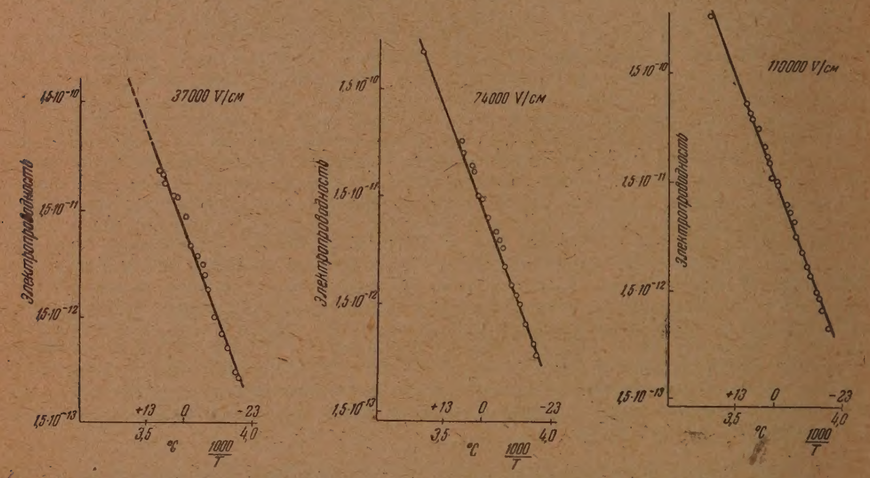


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности очищенной диализом желатины с содержанием воды 0,6 г-моль на 100 г сухого протеина при различной напряженности поля

Максимальное содержание воды составляло 0,6 г-моль H_2O на 100 г сухого протеина. Все наши опыты проводились при относительно большой напряженности поля (от нескольких десятков до нескольких сот тысяч V/см).

Результаты приведены на рис. 2—5. Из этих результатов видно, во-первых, что в желатине, содержащей мало воды, отчетливо выражен эффект Поуля (возрастание электропроводности при большой напряженности поля). Этот эффект начинает становиться заметным уже при напряженности поля в 40 000—50 000 V/см. Во-вторых, у исследовавшихся образцов желатины с малым содержанием воды температурная зависимость проводимости выражается (в температурном диапазоне от —10° до +20° С) экспоненциальной формулой:

$$\varkappa = \varkappa_0 e^{-B/kT}, \tag{1}$$

причем константа B оказывается равной 21 ккал/моль, т. е. практически не отличается от константы B, определяющей температурную зависимость электропроводности льда. В-третьих, значение константы B оказывается не зависимым от напряженности поля (в пределах 6000—110 000 V/см *).

* Приведем вкратце некоторые результаты наблюдений по проводимости и фотопроводимости той же желатины после многодневного обезвоживания в высоком вакууме. Расположение электродов и направление облучения соответствовали в принципе тому, которое показано на рис. 3 в одной из предыдущих статей [1]. Но в данном

Сравним сначала эти результаты с результатами Кинга и Мэдлея [44], также измерявших электропроводность желатины (и других протеинов) при различных содержаниях воды. Их опыты проводились в несколько других условиях, чем наши. Во-первых, они работали в области меньшей напряженности поля. Соответственно этому в их опытах не наблюдался эффект Поуля. Кроме того, они проводили свои измерения при более высоких температурах (>20°C). При этих условиях температурный коэффициент проводимости значительно менялся в зависимости от содержания воды. С повышением содержания воды температурный коэффициент значительно снижался, в то время как в наших опытах не обнаружено изменения температурного коэффициента проводимости при увеличении содержания воды почти от нуля до 0,6 г-моль на 100 г протеина. Опыты

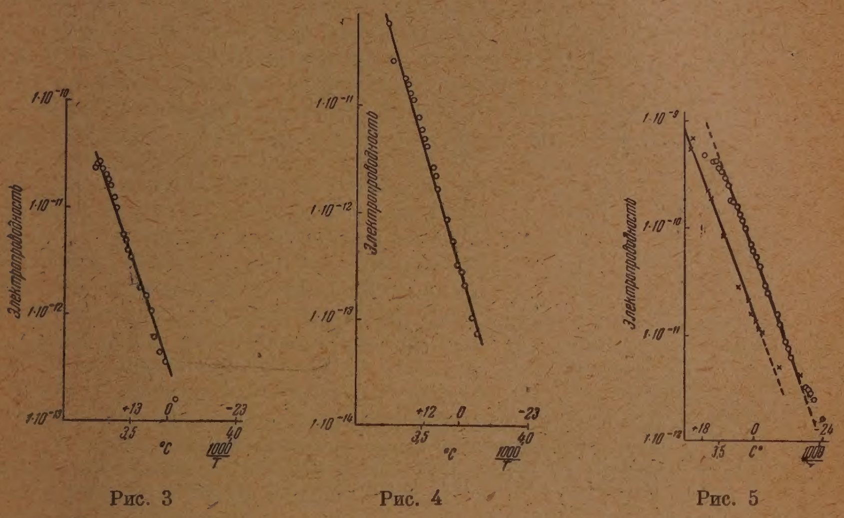


Рис. 3 Рис. 4 Рис. 5

Рис. 3. Температурная зависимость электропроводности очищенной диализом желатины с содержанием воды ниже 0,04 г-моль на 100 г сухого протеина при напряженности поля 110 000 V/см

Рис. 4. Температурная зависимость электропроводности желатиновой фольги фирмы Агфа (для светофильтров) с содержанием воды 0,3 г-моль на 100 г сухого протеина при напряженности поля 37 000 V/см

Рис. 5. Температурная зависимость электропроводности желатиновой фольги фирмы Агфа с содержанием воды 0,37 и 0,4 г-моль на 100 г сухого протеина при напряженности поля 15 000 V/см

Кинга — Мэдлея дают, например, при содержании воды в 0,1 г-моль на 100 г заметно больший температурный коэффициент, чем тот, который наблюдался у нас, а при содержании воды в 2 г-моль на 100 г —гораздо меньший. На основании экспериментального материала, которым мы рас-

случае вся установка находилась в вакууме (10^{-5} мм рт. ст.). До начала опыта этот вакуум поддерживался в течение 8 дней. Результаты получились следующие — темновая электропроводность —$8\cdot10^{-19}$ (при напряженности поля 50 000 V/см). Как видно, совершенно обезвоженная желатина является весьма хорошим изолятором. При облучении ультрафиолетовой линией 366 mμ (лампой марки Осрам HgQS 300 на расстоянии 15 см) получается усиление тока почти в 20 раз. Сила фототока оказывается почти не зависимой от направления поля, несмотря на то, что ультрафиолет значительно поглощался слоем желатины, т. е. облучение вблизи сетчатого электрода было значительно сильнее, чем вблизи массивного электрода. В этом отношении желатина отличается от других органических изоляторов. При облучении линией 253,7 mμ (ртутно-кварцевая лампа низкого давления с фильтром Шотта UG5 на расстоянии 10 см) фототок превышал в 50 раз темновой ток. Фотопроводимость почти не изменялась при охлаждении до —78° С. Во всех случаях наблюдалась «высоковольтная поляризация».

полагаем, следует принять, что эти различия связаны с тем, что в наших опытах применялись относительно низкие температуры и поля высокой напряженности. При температурах выше 20° С мы наблюдали отклонения от формулы (1), как видно из рис. 5. В общем, имеющиеся до сих пор данные дают основание полагать, что при больших содержаниях воды (>1 г-моль на 100 г протеина), температурах выше 20° С и малой напряженности поля механизм электропроводности желатины имеет другой характер, чем при высокой напряженности поля, низкой температуре и относительно малом содержании воды. При этих последних условиях механизм проводимости желатины имеет, повидимому, сходство с механизмом проводимости льда. Во всяком случае, величина B при этих условиях совпадает с величиной B для льда.

Рис. 6. Схема возможной связи между молекулой воды и полипептидной цепью посредством «водородных мостиков» (вариант I: молекула воды «замыкает» CO-группу с соседней NH-группой)

Мы считаем преждевременным пытаться дать окончательную и детальную картину механизма проводимости желатины с малым содержанием воды. Но некоторые особенности этого механизма можно отметить уже теперь. Во-первых, опыты Кинга—Мэдлея на желатине (и других протеинах) с не слишком малым содержанием воды непосредственно показали, что электропроводность имеет здесь протонный характер. Так как и по наблюдениям Кинга — Мэдлея и по нашим наблюдениям проводимость желатины обусловлена главным образом содержанием воды, то и при более низких содержаниях воды механизм проводимости должен быть преимущественно протонным. Во-вторых, имеются основания конкретизировать роль воды в рассматриваемых нами случаях. Образцы желатины, с которыми мы имели дело, содержат от нуля до одной молекулы воды на молекулу аминокислоты. При таком содержании воды мы имеем дело не со свободной водой, а с водой, структурно связанной с протеином [45—48]. Молекулы воды являются здесь «иммобилизованными». Кроме того, результаты прежних исследований о характере участия воды в строении белка указывают на то, что молекулы воды связываются с полярными группами CO и NH [46, 47, 49, 50], причем эта связь осуществляется посредством «водородных мостиков». Сходство между льдом и водусодержащим протеином заключается, следовательно, не только в наличии иммобилизованных молекул воды в обоих случаях, но и в характере химической связи, закрепляющей молекулы воды и протоны на их местах. (Такой же характер внедрения молекул воды принимается и у полиамидов, о чем говорит и ограниченная набухаемость этих веществ, и влияние воды на их электрические свойства [49].) Поэтому неудивительно, что при не слишком высоких тем-

пературах мы находим параллелизм между температурной зависимостью проводимости водусодержащего протеина и температурной зависимостью проводимости льда.

Можно представить себе различные виды связи молекулы H_2O с группами СО и NH. Молекула H_2O может «замыкать» две соседние группы СО и NH, расположенные в одной и той же полипептидной цепи (рис. 6). Таким образом получается «замыкание» СО-, NH-групп иммобилизованными молекулами воды вдоль полипептидной цепи. Но можно представить себе, что молекула воды располагается между СО-группой одной полипептидной цепи и NH-группой другой полипептидной цепи (рис. 7). В таком случае молекулы H_2O образуют мостики поперек полипептидных цепей. Можно полагать, что в водусодержащем протеине существуют оба этих вида внедрения воды. Как бы то ни было, нативные глобулярные белки содержат примерно по две-три молекулы воды на каждую молекулу аминокислоты. Поэтому при рассмотрении «электропроводности» белковой молекулы, т. е. ее способности к миграции зарядов и энергии, следует рассматривать не структурные схемы безводного белка, которого в живой природе не существует, а схемы, учитывающие наличие в нативных белках структурно связанной воды.

Рис. 7. Схема возможной связи между молекулой воды и полипептидной цепью посредством «водородных мостиков» (вариант II: молекула воды «замыкает» СО-группу с NH-группой, находящейся в другом участке полипептидной цепи)

Даже если не придавать особого значения совпадению величины *B* для льда с той же величиной для водусодержащей желатины, то все же нет сомнения, что у льда и у водусодержащей нативной белковой молекулы имеются некоторые общие черты, существенные для интересующего нас вопроса.

Сделанный в предыдущей статье [3] вывод об образовании цепочек поляризованных молекул H_2O (или поляризованных водородных мостиков) можно перенести и на водусодержащую молекулу нативного белка. По тем же причинам и в белковой молекуле должны возникать цепочки из поляризованных водородных мостиков, если имеется либо внешнее электрическое поле достаточной напряженности, либо элементарный заряд, возникший вследствие облучения или каких-нибудь химических процессов. При наличии цепочки из ориентированных водородных мостиков переход протона по цепочке сквозь всю белковую молекулу может происходить с большой скоростью и без затраты существенной энергии активации. Значительная энергия активации требуется, однако, для образования самой цепочки. Если совпадение величин для льда и для водусодержащей желатины не является случайным, то это означает, что для ориентации протона в водусодержащей белковой молекуле требуется та же энергия активации, что и во льду. Такой вывод представляется во всех отношениях весьма правдоподобным.

Чтобы уяснить себе значение нашего вывода о механизме протонной миграции зарядов и энергии в белковой молекуле, необходимо указать еще на следующее. Можно встать на точку зрения, что способность белковой молекулы проводить заряды не имеет отношения к миграции энергии в том смысле, в котором мы подразумеваем это понятие. Проводником электричества является и водная фаза, окружающая белковую молекулу в живой ткани; можно задать вопрос, почему «проводимости» белковой молекулы приписывается какая-то особая роль, несмотря на то, что водная фаза вокруг белковой молекулы имеет тоже не меньшую электропровод-

ность. Ответ на такое возражение заключается в следующем. Суть дела заключается не в проводимости как таковой, а в ее механизме. При обычной проводимости водной фазы не происходит никаких процессов, которые можно бы было назвать миграцией энергии. Порции мигрирующей здесь энергии имеют порядок kT. Энергия электрического поля распределяется по многим частицам и степеням свободы, превращается в тепло и деградируется. Здесь происходит только миграция зарядов, но миграции энергии здесь не происходит. Если в водной фазе возник ион, то затраченная энергия передается (без посредства обыкновенной диффузии) лишь на незначительные расстояния, а в большем отдалении от иона его действие снижается с квадратом расстояния. Совсем другую картину мы имеем, если передача заряда и энергии происходит по механизму, который, согласно нашим результатам, следует принять для миграции протона по цепочке поляризованных молекул во льду и в водусодержащем белке. Здесь ионизация передается на значительные расстояния без деградации энергии. Мы уже неоднократно применяли выражение «передача заряда по определенным каналам» или «пробойный тип передачи заряда». Выражение «пробой» подчеркивает, что энергия передается при такого рода процессах без постепенного рассеивания в пространстве, а переходит как целое по определенной трассе до какого-нибудь акцептора, воспринимающего энергию. Передача заряда является, как видно, необходимым, но не достаточным условием для миграции энергии этого типа.

Получаемая картина передачи энергии и заряда в белке имеет ряд преимуществ по сравнению с прежними предположениями (рис. 1). Во-первых, безводного белка не существует в живой природе, так что схема, изображенная на рис. 1, не может полностью соответствовать действительности. Во-вторых, эта схема, не учитывающая наличия воды в белковой молекуле, сталкивается и с некоторыми трудностями в применении к вопросу о миграции энергии. Согласно этой схеме [42] процесс передачи заряда и энергии должен быть однократным. Для того чтобы все протоны переключились на прежнее положение и процесс мог повториться, необходимо, чтобы тот же заряд прошел в обратном направлении. Такое следствие является неудовлетворительным, так как оно представляет препятствие при объяснении энзимных процессов при помощи миграции энергии. Было бы непонятно, почему энзимное действие данной энзимной молекулы может многократно повторяться. Это затруднение отпадает, если учесть наличие в белковой молекуле иммобилизованных молекул воды и вспомнить выводы, полученные в отношении льда. Как указывалось в предыдущей статье [3], по прохождении протона через цепочку ориентированных молекул цепочка дезориентируется и «распадается»; восстанавливается первоначальное состояние, и весь процесс может начаться заново. Из абсолютных значений проводимости белковых веществ с содержанием воды, соответствующим содержанию воды в нативных белковых молекулах, можно подсчитать, что такой процесс может повторяться в одной и той же белковой молекуле очень много раз в секунду. Для более точных подсчетов скорости регенерации этого процесса следовало бы иметь более конкретные данные о структуре нативных белковых молекул и точные сведения о расположении в них молекул воды. Для цели данной работы достаточно, что на основании уже имеющихся данных о характере внедрения воды в белковой молекуле и на основании собственных наблюдений на модельных веществах мы получаем представление о физической сущности миграции энергии в белке.

ВЫВОДЫ

1. При температурах не выше $+25°$ C и при высокой напряженности поля (выше 50 000 V/см) температурная зависимость электропроводности желатины с малым содержанием воды (от 0 до 0,6 г-мол. H_2O на 100 г

сухого белка) выражается формулой $\varkappa = \varkappa_0 e^{-B/kT}$. При указанных условиях получается постоянство величины B, причем абсолютное значение этой величины оказывается тем же, что и для льда (21 ккал/моль). Можно полагать, что это совпадение не случайно, что оно основано на наличии в белке структурно связанной воды и что природа подвижности протонов в белке имеет общие черты с подвижностью протонов во льду.

2. При напряженности поля выше 50 000 V/см у желатины вышеуказанного типа наблюдается эффект Пуля.

3. Обычно молекула, перешедшая термически в состояние «ионной пары», быстро возвращается в первоначальное, нейтральное состояние. Но если присутствует какой-нибудь акцептор для заряда (электрона или протона), отщепившегося от молекулы, то заряд не вернется на свое прежнее место. Таким акцептором, захватывающим заряд, может служить, например, посторонний ион, появившийся вблизи данной молекулы или возникший под действием излучения или химической реакции. Экспериментально можно имитировать такой захват заряда, отщепленного термически от молекулы, посредством полей высокой напряженности. Внешнее поле высокой напряженности эквивалентно акцептору, препятствующему возвращению электрона (или протона) к покинутой им молекуле.

В присутствии акцептора (постороннего иона или сильного внешнего поля) ионные пары могут стабилизироваться или переходить в состояние «свободных» ионов. Став стабильным ионом или диполем, молекула сама становится акцептором заряда по отношению к следующей, соседней молекуле. Таким образом смещение заряда может передаваться от молекулы к молекуле на большие расстояния.

4. В конденсированных фазах органических веществ, в полимеризатах и в макромолекулах возможен механизм передачи ионизации на большие расстояния. Эта передача происходит не за счет малого смещения множества элементарных зарядов (т. е. не наподобие обычной диэлектрической поляризации), а за счет большого смещения относительно немногих последовательно расположенных элементарных зарядов. Смещение зарядов происходит по определенным каналам, как в случае «пробоя».

У льда эти процессы и конфигурации представляются в конкретной форме, в виде цепочек («ассоциатов») из стабилизирующих друг друга, однозначно поляризованных молекул H_2O. По таким цепочкам протон перемещается без существенной затраты энергии активации. Наличие параллелизма между электропроводностью льда и электропроводностью водусодержащей желатины указывает на то, что и в нативном белке, содержащем структурно связанные, иммобилизованные молекулы H_2O, передача заряда и энергии происходит по механизму, подобному передаче протонов во льду. При передаче заряда по такому механизму энергия не рассеивается в пространство, а мигрирует по определенному пути к определенной точке.

Поступила
17.I.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Риль, Журн. физ. химии, **29**, 959, 1955.
2. Н. В. Риль, Журн. физ. химии, **29**, 1152, 1955.
3. Н. В. Риль, Журн. физ. химии, **29**, 1372, 1955.
4. N. Riehl, Ann. d. Phys. (5), **29**, 636, 1937.
5. N. Riehl, Naturwiss., **29**, 601, 1940.
6. Н. Риль, Усп. физ. наук, **35**, 186, 1948.
7. А. Н. Теренин, Усп. физ. наук, **43**, 347, 1951.
8. Д. И. Блохинцев, ДАН, **2**, 76, 1934.
9. Ф. Ф. Антонов-Романовский, ДАН, **2**, 2, 1935.
10. В. Л. Левшин, ДАН, **2**, 108, 1935; **17**, 95, 1937.
11. N. Riehl, M. Schön, Zs. f. Phys., **114**, 682, 1939.
12. Н. Риль, Люминесценция, ОГИЗ, Гостехиздат, 1946; N. Riehl, Lumineszenz, 1941.

13. В. Л. Левшин, Фотолюминесценция жидких и твердых тел, М., Гостехтеоретиздат, 1951.
14. С. И. Вавилов, ЖЭТФ, 13, 13, 1943; ДАН, 42, 334, 1944.
15. J. Perrin, C. R., 154, 1097, 1927.
16. А. Н. Севченко, ДАН, 42, 349, 1944.
17. М. Д. Галанин, ДАН, 57, 883, 1947.
18. Ф. Ф. Феофилов и Б. Я. Свешников, ЖЭТФ, 10, 1272, 1940.
19. С. И. Вавилов, М. Д. Галанин, Ф. М. Пекерман, Изв. АН СССР, сер. физ., 13, 18, 1949.
20. С. И. Вавилов и М. Д. Галанин, ДАН, 47, 811, 1949.
21. F. Perrin, Ann. d. phys., 12, 69, 1929; Ann. de chimie phys., 17, 283, 1932.
22. Th. Förster, Naturwiss., 33, 166, 1946.
23. Th. Förster, Fluoreszens org. Verbindungen; Göttingen, 1951.
24. G. Scheibe, L. Kandler, Naturwiss., 26, 412, 1938.
25. G. Scheibe, Angew. Chem., 52, 631, 1939.
26. G. Scheibe, A. Schöntag, F. Katheder, Naturwiss., 27, 499, 1939.
27. A. Winterstein, K. Schön, Naturwiss., 22, 237, 1934.
28. F. Weigert, Trans. Farad. Soc., 36, 1033, 1940.
29. E. J. Bowen, Nature, 142, 1081, 1938.
30. E. J. Bowen, Mikiewicz, Nature, 159, 706, 1947; Proc. Phys. Soc., 62, 28, 1949.
31. Я. И. Френкель, Phys. Zs. d. Sow. Un., 9, 158, 1936.
32. A. Szent-György, Nature, 9, 157, 1941.
33. N. Riehl, Naturwiss., 31, 590, 1944.
34. N. Riehl, Trans. of the Chalmers University of Technology (Sweden, Göteberg), Nr. 29, 1944.
35. Н. В. Риль, Миграция энергии, Гостехиздат, 1948.
36. E. C. Wassink, J. A. H. Kersten, Enzymologia, 12, 3, 1946.
37. R. W. Norman, C. S. French, F. D. H. MacDowell, Plant Physiology, 23, 455, 1948.
38. W. Arnold, J. R. Oppenheimer, Journ. Gen. Physiology, 33, 423, 1950.
39. F. T. Haxo, L. R. Blinks, Journ. Gen. Physiology, 33, 389, 1950.
40. Th. Bücher, J. Kaspers, Naturwiss., 33, 93, 1946.
41. H. Theorell, Biochem., 25, 268, 73, 1934.
42. K. Wirtz, Zs. f. Naturforsch., 2b, 94, 1947; 2a, 264, 1947; 3b, 131, 1948; Zs. f. Elektrochem., 54, 47, 1950.
43. Th. Svedberg, K. O. Pedersen, Die Ultrazentrifuge, 1940, Leipzig, стр. 320
44. G. King, J. Medley, Journ. Colloid Sci., 4, 1, 9, 1949.
45. N. Riehl, Hoppe-Seylers Ztschr. f. physiol. Chem., 281, 73, 1944.
46. Wo. Pauli, E. Valko, Kolloidchemie der Eiweißkörper, Leipzig, 1933, стр. 157.
47. А. Г. Пасынский и Р. С. Черняк, Труды Всесоюзной конференции по коллоидной химии, Изд-во АН УССР, Киев, 1952, стр. 5.
48. И. Н. Путилова, Труды Всесоюзной конференции по коллоидной химии, Изд-во АН СССР, Киев, 1952, стр. 16.
49. W. O. Baker, Advancing Fronts in Chemistry, I, High Polymers, 1945.
50. A. M. Bushwell, W. H. Redebusch, M. F. Roy, Journ. Amer. Chem. Soc., 60, 2444, 1938.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

С. В. Горбачев и И. А. Загорец

Спектральными и фотохимическими исследованиями спектров поглощения растворов электролитов было установлено, что полосы поглощения гидратированных ионов связаны с определенным процессом фотохимического окисления или восстановления иона, осуществляемым за счет переноса электрона от иона к молекуле воды гидратной оболочки или, наоборот, от молекулы воды к иону. Энергия этого процесса определяется в первую очередь энергией гидратации иона или разницей энергий гидратаций иона в двухвалентных состояниях [1—3].

Такое толкование спектров поглощения гидратированных ионов получило свое экспериментальное подтверждение на примере спектров поглощения ионов J^-, Br^-, Cl^- [4], Fe^{2+} [5—6], Fe^{3+}, Cu^{2+} [7—9], Cr^{2+} [10]. Можно предположить, что ультрафиолетовые полосы поглощения катионов Ag^+, Tl^+, Hg^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} и др. также связаны с процессами электронного переноса внутри аквакомплекса.

Если, в соответствии с изложенными представлениями, энергия поглощенного кванта определяется энергией гидратации, то при повышении температуры можно ожидать смещения полосы поглощения в сторону длинных волн вследствие ослабления энергии связи в системе ион — гидратная оболочка. Действительно, такой эффект качественно был обнаружен в работах [11] и [12] и истолкован с точки зрения гидратной теории растворов Д. И. Менделеева. Появившиеся после этого работы [13—18] немногочисленны и ограничиваются качественной стороной явления. Было изучено влияние температуры на спектры поглощения ионов Cu^{2+} [15], Ni^{2+} [14], Co^{2+} [12, 16], Cr^{3+} [16] в видимой области спектра и ионов Co^{2+}, Ni^{2+} [13], J^-, Br^-, Cl^- [17], NO_3^- [18], CrO_4^{2-} [12] в ультрафиолетовой области спектра.

В настоящей работе было изучено влияние температуры на спектры поглощения в ультрафиолетовой области спектра ионов Ag^+, Tl^+, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Fe^{3+}, J^-, CrO_4^{2-}.

Спектры поглощения снимались на спектрографе Хильгера. Источником света служила водородная лампа конструкции Остроумова. Марки почернений наносились при помощи вращающегося сектора. Кювета с исследуемым раствором нагревалась проточной водой до необходимой температуры в специально сконструированном термостате. Температура поддерживалась с точностью $\pm 0{,}5°$. Спектры снимались при температурах 20, 40, 60 и 80°. Спектрограммы фотометрировались на микрофотометре МФ-2. Для фотографирования спектров были использованы спектральные фотопластинки типа II и III НИКФИ.

Исследованию подвергались только хлорнокислые соли соответствующих катионов, очищавшиеся многократной перекристаллизацией из трижды перегнанной воды. KJ получен многократной перекристаллизацией из воды и высаживанием оптически чистым спиртом. K_2CrO_4 получен шестикратной перекристаллизацией продажной соли марки «ч. д. а.».

В работах [14], [17, 18] было показано, что максимумы ультрафиолетовых полос поглощения растворов электролитов не претерпевают суще-

ственного изменения с увеличением температуры. Наибольшее смещение наблюдается для длинноволновой границы поглощения. Поэтому исследование влияния температуры на полосы поглощения гидратированных ионов в ряде случаев ограничивалось средней и нижней частью кривой.

Было установлено, что с повышением температуры полосы равномерно сдвигаются в сторону длинных волн, т. е. величины смещений полос поглощения для интервалов температур 20—40°, 40—60° и 60—80° при одном и том же значении коэффициента поглощения ε практически одинаковы. Поэтому смещение полосы ($\Delta\nu$ сек.$^{-1}$) на 60° определялось по кривым поглощения как усредненная сумма смещений $\Delta\nu$ в каждом интервале температур. Величины смещения полос поглощения определялись также на микрофотометре МФ-2 по точкам равного почернения. Для одной и той же области длин волн оба метода давали вполне согласованные результаты.

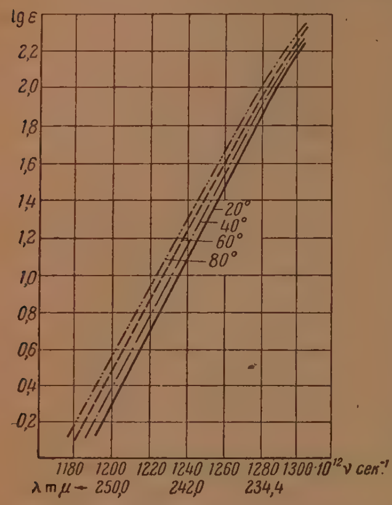


Рис. 1. Влияние температуры на спектр поглощения гидратированного иона Ag^{+}

На основании опытных данных строились кривые, $\lg\varepsilon = f(\nu)$ для температур 20, 40, 60 и 80°. Экстраполяцией до $\lg\varepsilon = 0$ определены длинноволновые границы полос поглощения гидратированных ионов, смещение этих полос на 60° и рассчитаны температурные коэффициенты сдвига полос поглощения $\Delta E / \Delta T$ (отнесенные к $\lg\varepsilon = 0$).

На рис. 1 представлены полосы поглощения гидратированного иона Ag^{+} при температурах 20, 40, 60 и 80°. Полученная кривая поглощения при 20° хорошо согласуется с данными работ [19], [20]. Длинноволновая граница полосы, определенная экстраполяцией по кривой поглощения для 20° до $\lg\varepsilon = 0$, равна 39 450 см$^{-1}$ (253,4 mμ). При нагревании до 80° эта граница смещается на 450 см$^{-1}$. Температурный коэффициент смещения $\Delta E / \Delta T = 21{,}40$ кал / г-мол·град.

Полосы поглощения гидратированного иона Tl^{+} (рис. 2) получены при спектрофотометрическом изучении растворов $TlClO_4$ в интервале концентраций 0,15323—0,00015323 г-ион / 1000 г. Отклонений от закона Бэра в исследованном интервале концентраций не обнаружено. Кривая поглощения при 20° полностью согласуется с соответствующей кривой, полученной в работе [21] при комнатной температуре. Длинноволновая граница поглощения равна 39 150 см$^{-1}$(255,4 mμ). Сдвиг полосы на 60° составляет 390 см$^{-1}$. Температурный коэффициент смещения полосы $\Delta E / \Delta T = 18{,}5$ кал / г-мол·град. Как видно из приведенного рис. 2, наибольшее смещение претерпевает длинноволновая граница полосы поглощения. Кривые поглощения для 20, 40, 60 и 80° по мере приближения к максимуму сближаются и в максимуме практически сливаются.

Спектры поглощения гидратированного иона Cu^{2+} (рис. 3) получены фотографированием спектров растворов $Cu(ClO_4)_2$ в интервале концентраций 0,0985—0,0048 г-ион / 1000 г. Растворы подкислялись хлорной кислотой, концентрация которой составляла от 0,1 до 0,001 г-мол / 1000 г. Полученная для 20° кривая поглощения согласуется с данными работ [7, 9, 22]. Длинноволновая граница поглощения равна 37 550 см$^{-1}$ (266,3 mμ). Повышение температуры на 60° смещает эту границу на 1300 см$^{-1}$. Температурный коэффициент смещения длинноволновой границы поглощения $\Delta E / \Delta T = 61{,}8$ кал / г-мол·град.

Растворы $Hg(ClO_4)_2$ исследовались в концентрациях 0,334 и 0,167 г-ион / 1000 г с содержанием $HClO_4$ 0,1 г-мол / 1000 г. Закон Бэра для растворов $Hg(ClO_4)_2$ не соблюдается. Положение полосы поглощения заметно зависит от концентрации раствора, что было уже ранее обнаружено [21]; наблюдаемое смещение полос поглощения при изменении концентрации было отнесено за счет изменения степени диссоциации хлорнокислой ртути. В наших опытах установлено, что разбавление раствора $Hg(ClO_4)_2$ в два раза смещает длинноволновой край полосы поглощения на 80 $см^{-1}$ в сторону более длинных волн. При частоте $1200 \cdot 10^{12}$ $сек.^{-1}$ кривые поглощения для растворов обеих концентраций практически сливаются. Длинноволновая граница полосы поглощения раствора $Hg(ClO_4)_2$

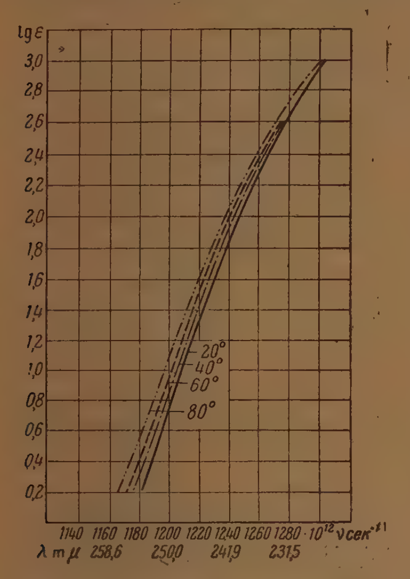


Рис. 2. Влияние температуры на спектр поглощения гидратированного иона Tl^{+}

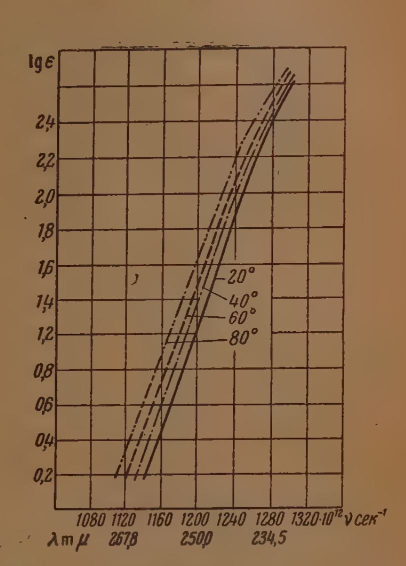


Рис. 3. Влияние температуры на спектр поглощения гидратированного иона Cu^{2+}

концентрации 0,0337 г-ион / 1000 г равна 268 mμ (рис. 4). При нагревании на 60° смещение края полосы составляет 1030 $см^{-1}$. Температурный коэффициент $\Delta E / \Delta T = 49{,}2$ кал / г-мол · град.

Отмеченная выше особенность растворов $Hg(ClO_4)_2$ заставляет предположить, что на собственное поглощение гидратированного иона Hg^{2+} накладывается эффект изменения диссоциации $Hg(ClO_4)_2$ с ростом температуры. Поэтому приведенный температурный коэффициент смещения края полосы поглощения гидратированного иона Hg^{2+} следует рассматривать как приближенную величину.

Особенностью всех солей трехвалентного железа является их резко выраженная способность к гидролизу. Поэтому для исследования спектров поглощения применялись растворы, содержащие значительные количества хлорной кислоты. Кривые поглощения гидратированного иона Fe^{3+} (рис. 5) получены фотографированием спектров растворов $Fe(ClO_4)_3$ концентраций от 0,2346 до 0,0001173 г-ион / 1000 г. Концентрация $HClO_4$ в растворах изменялась от 1,32 до 0,57 г-мол / 1000 г. Полученная кривая поглощения гидратированного иона Fe^{3+} при 20° находится в хорошем согласии с данными работы [8]. Начиная с 337 mμ, обнаруживается заметное отклонение кривой поглощения в сторону длинных волн. При температуре 80° это отклонение проявляется уже при 326 mμ, и длинно-

волновая граница поглощения резко смещается в сторону меньших частот. Детальное спектрометрическое исследование растворов солей трехвалентного железа показало, что при повышенных концентрациях растворов даже при наличии значительных количеств кислоты имеет

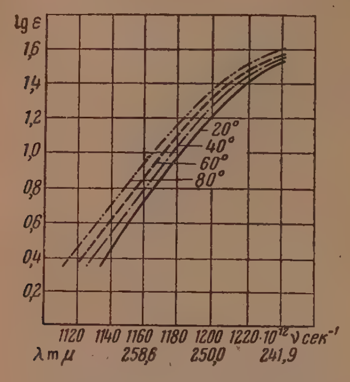


Рис. 4. Влияние температуры на спектр поглощения гидратированного иона Hg^{2+}

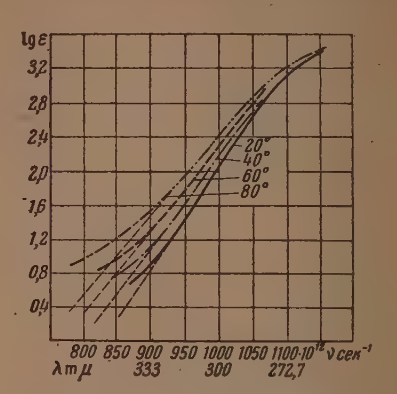


Рис. 5. Влияние температуры на спектр поглощения гидратированного иона Fe^{3+}

место гидролиз, сопровождающийся образованием ионов $Fe(OH)^{2+}$ и $Fe(OH)_2^+$, полосы поглощения которых находятся в видимой области спектра.

Повышение температуры благоприятствует процессу гидролиза, что проявляется в более резком изгибе кривых поглощения в сторону длинных волн при температуре 40, 60 и 80°. Поэтому длинноволновая граница спектра и температурный коэффициент смещения полосы определялись по линиям, экстраполированным от прямолинейных участков кривых поглощения до $\lg \varepsilon = 0$ (пунктирные линии на рис. 5). Определенная таким образом граница полосы равна 27 450 см⁻¹ (364,5 mμ). Смещение спектра поглощения при нагревании на 60° составляет 2240 см⁻¹, а температурный коэффициент $\Delta E / \Delta T = 106{,}6$ кал / г-мол · град. Установленное для других ионов закономерное сближение кривых поглощения при температурах 20, 40, 60 и 80° по мере приближения к максимуму нагляднее всего проявляется на примере спектра поглощения гидратированного иона Fe^{3+}. На спектрограмме, относящейся к области максимума, визуально нельзя обнаружить никаких изменений спектров с возрастанием температуры. Лишь тщательное фотометрирование этой спектрограммы показало, что максимум очень слабо (4—6Å) смещается в красную сторону спектра.

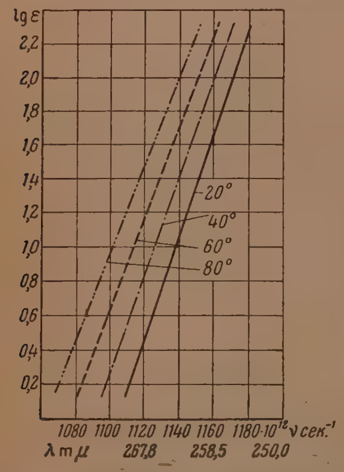


Рис. 6. Влияние температуры на спектр поглощения гидратированного иона J^-

Влияние температуры на спектр поглощения гидратированного иона J^- было изучено в работе [17]. Наши измерения подтверждают данные, полученные в упомянутой работе. С целью получения количественных данных, относящихся к краю полосы, были сняты спектры поглощения

растворов KJ (в концентрациях от 0,09382 до 0,002566 г-ион / 1000 г), охватывающие среднюю и нижнюю части полосы поглощения (рис. 6). Экстраполяцией до $\lg \varepsilon = 0$ было определено положение длинноволновой границы поглощения 36 800 см$^{-1}$ (271,7 mμ). Соответствующая величина, по данным работы [20], равна 272 mμ. Смещение этой границы в сторону длинных волн при повышении температуры на 80° составляет 1285 см$^{-1}$. В работе [17] это смещение в интервале температур 17—75° равно 1250 см$^{-1}$. Температурный коэффициент $\Delta E / \Delta T$ равен 61,1 кал /г-мол·град.

В работе [12] было показано, что изменение температуры практически не оказывает никакого влияния на спектр поглощения иона CrO_4^{2-}. Проведенные нами тщательные измерения показали, что при повышении температуры обе полосы поглощения CrO_4^{2-} очень слабо расширяются в направлениии более длинных волн (рис. 7). Для 300 mμ это смещение не превышает 6 Å. Несколько больше сдвигается длинноволновая ветвь первой полосы ($\lambda_{макс} = 369,5$ mμ). Для 4000 mμ это смещение равно 25—30° Å. Оба максимума положения и интенсивности не меняют. Кривая поглощения иона CrO_4^{2-}, представленная на рис. 7, вычерчена на основании измерения при 20°. Кружочками нанесены данные, относящиеся к 80°.

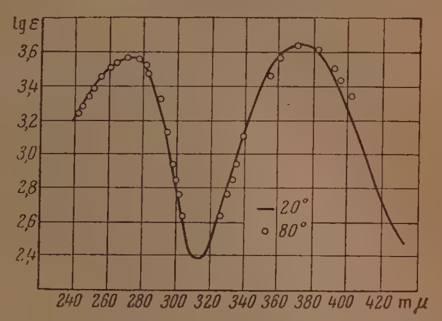


Рис. 7. Влияние температуры на спектр поглощения гидратированного иона CrO_4^{2-}

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние температуры на спектры поглощения гидратированных ионов Ag^+, Tl^+, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Fe^{3+}, CrO_4^{2-}, J^-.

2. Установлено закономерное смещение полос поглощения ионов в сторону более длинных волн при повышении температуры. Исключением является полоса поглощения CrO_4^{2-}. Получены количественные данные, характеризующие это смещение. Рассчитаны термические коэффициенты смещения полос поглощения гидратированных ионов.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
21.XII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1947.
2. J. Franck, F. Haber, Sitz.-ber. Preuss. Akad. Wiss., 13, 250, 1931.
3. A. Farkas, L. Farkas, Trans. Farad. Soc., 34, 1113, 1938.
4. К. В. Бутков, ЖЭТФ, 1, 139, 1931, Журн. физ. химии, 3, 310, 1932.
5. J. Weiss, Nature, 134, 794, 1935.
6. R. Potterill, O. Walker, J. Weiss, Proc. Roy, Soc., 156, 561, 1936.
7. Б. Я. Даин, Изв. АН СССР, сер. физ., 12, 513, 1948.
8. Б. Я. Даин и А. А. Качан, ДАН, 61, 471, 1948.
9. М. С. Ашкинази и Е. П. Кострикова, Журн. физ. химии, 23, 1449, 1949.
10 Б. Я. Даин, Б. Ф. Куцая, Э. Л. Либерзон, Журн. физ. химии, 17, 226, 1943.
11. H Jones, W. Strong, A study of the absorbtion spectra solution of certain salts, etc., Washington, 1910.
12. A. Hantsch, Zs. phys. Chem., 72, 362, 1910.
13. S. Datta, M. Deb b, Phil. Mag., 23, 1005, 1937.

14. M. R. Trehin, C. R., 216, 558, 1943, Ann. Phys., **20**, 372, 1945.
15. А. А. Занько и А. А. Сатуновский, Журн. физ. химии, **13**, 1509, 1939.
16. B. Ghosh, Journ. Ind. Chem. Soc., **22**, 21, 1945.
17. G. Scheibe, Zs. Elektrochem., **34**, 497, 1928; **35**, 701, 1929.
18. J. Darmois, C. R., **223**, 616, 663, 1946.
19. U. Volbert, Zs. phys. Chem., **A149**, 382, 1930.
20. H. Fromherz, W. Menschick, Zs. phys. Chem., **B3**, 1, 1929.
21. H. Fromherz, Kun Hou-Lih, Zs. phys. Chem., **A153**, 821, 1931; **A167**, 103, 1933.
22. E. Dohelmann, H. Fromherz, Zs. phys. Chem., **A171**, 353, 1934.

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ЛЕЙКО-ОСНОВАНИЙ КРАСИТЕЛЕЙ В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ И В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

III. ЛЕЙКО-ОСНОВАНИЯ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

А. Т. Вартанян

В предыдущих сообщениях [1, 2] нами было показано, что в отсутствие окислителей некоторые оксазиновые и тиазиновые красители в твердом состоянии переходят в лейко-форму при взаимодействии с газообразным сероводородом.

Было целесообразно распространить метод непосредственного получения лейко-оснований в твердом состоянии на красители других классов. В данном сообщении мы приводим результаты исследования влияния сероводорода на твердые пленки трифенилметановых красителей. Были испытаны парафуксин, малахитовый зеленый и кристаллический фиолетовый.

В отличие от лейко-оснований тиазиновых и оксазиновых красителей лейко-основания упомянутых трифенилметановых красителей в твердом состоянии длительное время не изменяются на воздухе, и поэтому мы имели возможность сравнить спектры поглощения бесцветных продуктов, образующихся при взаимодействии сероводорода с твердыми пленками красителей, со спектрами поглощения лейко-оснований, полученных обычным синтезом. Мы располагали лейко-основаниями парафуксина и малахитового зеленого фирмы Агфа.

Методика получения твердых пленок лейко-оснований, пригодных для спектрофотометрирования, детально была описана в нашем первом сообщении [1]. Так как трифенилметановые красители образуют прозрачные и совершенно равномерные пленки, то для получения твердых пленок лейко-оснований исследованных красителей можно было пользоваться непосредственным восстановлением красителей на пластинках без последующей возгонки. В данной работе были испытаны как осажденные возгонкой, так и непосредственно восстановленные на кварцевых пластинках пленки лейко-оснований. Восстановление кристаллического фиолетового и малахитового зеленого производилось при 100° С, а парафуксина при 150° С.

На рис. 1—3 приведены спектры поглощения спиртовых растворов бесцветных соединений, образующихся при действии газообразного сероводорода на твердые пленки парафуксина, малахитового зеленого и кристаллического фиолетового. На рис. 1, 2 приведены также спектральные кривые поглощения спиртовых растворов лейко-оснований парафуксина и малахитового зеленого фирмы Агфа. Они совпадают с кривыми поглощения бесцветных соединений, образовавшихся из красителей при действии сероводорода. Полученные нами результаты совпадают также с результатами В. В. Перекалина, М. В. Савостьяновой и Р. И. Морозовой [3], специально синтезировавших и подвергавших тщательной очистке лейко-основания малахитового зеленого и кристаллического фиолетового. Из сказанного следует, что бесцветные соединения, образующиеся в результате взаимодействия пленок исследованных трифенилметановых красителей в твердом состоянии с газообразным сероводородом, представляют собой лейко-основания соответствующих красителей. Следовательно, кри-

вые поглощения твердых пленок полученных бесцветных соединений представляют собой кривые поглощения лейко-оснований в твердом состоянии.

Эти кривые показаны на рис. 4. По сравнению со спектрами поглощения спиртовых растворов спектры твердых пленок слегка смещены в сторону длинных волн. Для малахитового зеленого и кристаллического фиолетового этот сдвиг достигает 900—1000 см$^{-1}$. Слабо выраженная колебательная структура, наблюдающаяся в коротковолновой полосе поглощения спиртового раствора, отсутствует в спектре лейко-основания твердой пленки.

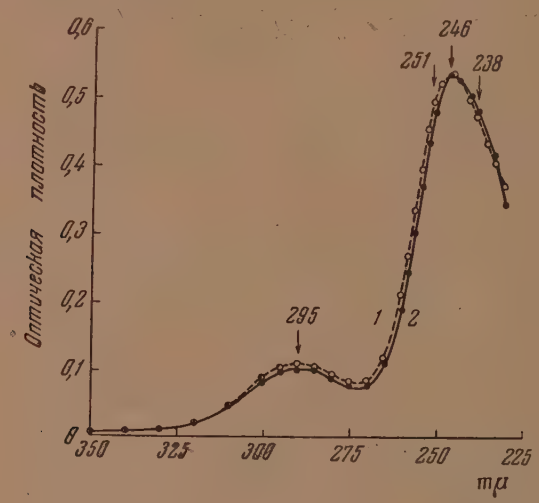


Рис. 1. *1* — спектральная кривая поглощения спиртового раствора лейко-основания парафуксина, полученного восстановлением красителя газообразным сероводородом; *2* — спектральная кривая поглощения спиртового раствора лейко-основания парафуксина фирмы Агфа

Считаем необходимым остановиться на вопросе о происхождении двух областей поглощения у лейко-оснований. Известно, что у ди- и трифенилметана, а также их гидроксильных производных, а именно ди- и трифенилкарбинола, наблюдается одна область поглощения, расположенная при 240—280 mμ и имеющая резко выраженную колебательную структуру [3]. Между тем у лейко-оснований трифенилметановых красителей, полученных введением диметиламиногрупп в трифенилметан, наблюдаются две области поглощения, максимумы которых расположены при 260 и 300 mμ. Существует точка зрения, согласно которой при введении в трифенилметан диметиламиногрупп полоса поглощения в области 240—280 mμ сохраняется, и появляется новая более слабая полоса с максимумом при 300 mμ [3]. Нам представляется, что полоса поглощения в области 300 mμ не является новой, а представляет собой полосу поглощения трифенилметана, смещенную в сторону длинных волн вследствие введения диметиламиногрупп. Если говорить о новой полосе, то таковой является полоса с максимумом при 260 mμ, поскольку она обусловлена присутствием диметиламиногрупп. Действительно, спектр поглощения аминов расположен в короткой ультрафиолетовой области [4]. Спектр поглощения ароматических аминов, в частности анилина, состоит из двух областей поглощения соответственно двум частям молекулы — фенильной и аминогруппе. Поглощение, обусловленное фенильной группой, наблюдается в области 270—300 mμ, а поглощение, обу-

словленное аминогруппой,— в области короче 240 mμ. Интенсивность коротковолновой полосы в несколько раз превосходит интенсивность длинноволновой полосы [5]. Заметим, что в коротковолновой области поглощения паров анилина наблюдается колебательная структура, состоящая из трех серий полос [6—8]. По мере метилирования анилина

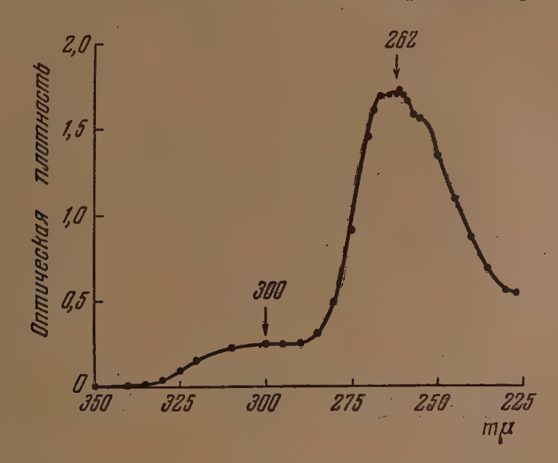


Рис. 2. Спектральная кривая поглощения спиртового раствора лейко-основания малахитового зеленого фирмы Агфа; точки соответствуют спектру поглощения спиртового раствора лейко-основания малахитового зеленого, полученного восстановлением красителя газообразным сероводородом

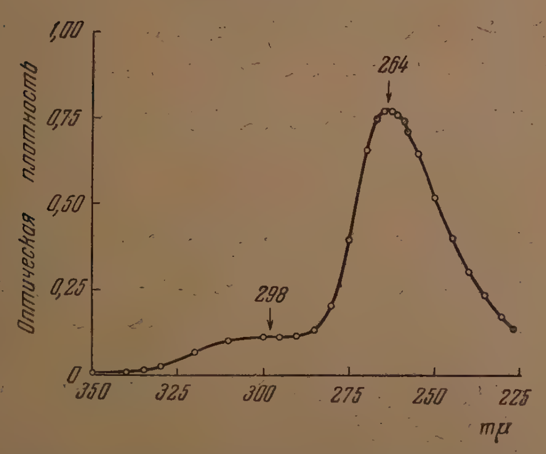


Рис. 3. Спектральная кривая поглощения спиртового раствора лейко-основания кристаллического фиолетового, полученного восстановлением красителя газообразным сероводородом

как длинноволновая, так и коротковолновая области поглощения смещаются в сторону длинных волн. Ниже в таблице приведены положения максимумов поглощения бензола, анилина, монометиланилина и диметиланилина в спиртовом растворе [9].

Из этой таблицы видно, что по мере метилирования анилина полосы поглощения смещаются в сторону длинных волн и уже у диметиланилина

Вещество	Максимумы поглощения в mμ	
Бензол	Ряд максимумов в области 230—270	—
Анилин	285	230
Монометиланилин	296	240
Диметиланилин	298	250

достигают положений, наблюдаемых у лейко-оснований трифенилметановых красителей. Следовательно, полоса поглощения последних при 300 mμ отнюдь не новая, а является полосой поглощения фенильных групп, смещенной введением диметиламиногрупп. Полоса поглощения в области

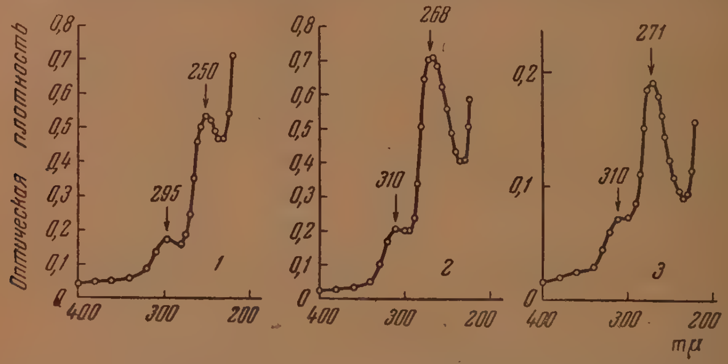


Рис. 4. *1* — спектральная кривая поглощения лейко-основания парафуксина в твердом состоянии; *2* — то же для лейко-основания малахитового зеленого; *3* — то же для лейко-основания кристаллического фиолетового

260 mμ, несмотря на наличие колебательной структуры и близкое расположение к полосе поглощения трифенилметана, является полосой, обусловленной наличием диметиламиногрупп. Слабо выраженная колебательная структура, наблюдаемая в коротковолновых полосах поглощения спиртовых растворов лейко-оснований трифенилметановых красителей, является отражением структуры полос поглощения аминогрупп.

Выше было сказано, что твердые пленки лейко-оснований трифенилметановых красителей в темноте не изменяются. На свету они приобретают окраску исходного красителя. На рис. 5 (кривая *2*) приведена спектральная кривая поглощения спиртового раствора окрашенного продукта, образовавшегося из лейко-основания кристаллического фиолетового в твердом состоянии при длительном освещении дневным светом. Мы видим, что в общих чертах она воспроизводит кривую поглощения спиртового раствора кристаллического фиолетового (рис. 5, кривая *1*), хотя наблюдаются некоторые отклонения. Эти отклонения следующие. Во-первых, максимумы полос поглощения кривых несколько смещены относительно друг друга; во-вторых, относительные высоты максимумов двух кривых различные; в-третьих, в ультрафиолетовой области кривая *2* расположена значительно выше, чем кривая *1*. Аналогичные результаты были получены для парафуксина и малахитового зеленого.

Несмотря на указанные отклонения очевидно, что фотохимическое окисление лейко-оснований трифенилметановых красителей сопровождается регенерацией соответствующего красителя. Напомним, что для тиазиновых и оксазиновых красителей наблюдается полное совпадение кривых поглощения водных растворов регенерированного в темноте красителя

и растворов самого красителя [1]. Тот факт, что для трифенилметановых красителей не наблюдается такого совпадения, объясняется тем, что в этом случае регенерация красителя происходит при освещении. Но, как известно, трифенилметановые красители в твердом состоянии при освещении солнечным светом на воздухе выцветают, переходя в соответствующие кетоны [10]. Например, при освещении малахитового зеленого (оксалата) был выделен парадиметиламинобензофенон, а при освещении кристаллического фиолетового — кетон Михлера. Очевидно, что в условиях наших

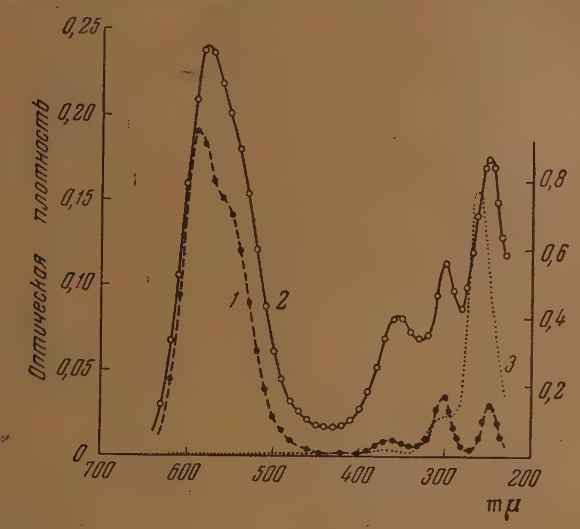


Рис. 5. Спектральные кривые поглощения: *1*— спиртовый раствор кристаллического фиолетового (левая шкала ординат); *2* — спиртовый раствор окрашенного соединения, образовавшегося из лейко-основания кристаллического фиолетового в твердом состоянии после освещения дневным светом в течение 20 час. (левая шкала ординат); *3* — спиртовый раствор лейко-основания кристаллического фиолетового (правая шкала ординат)

опытов с твердыми пленками лейко-оснований одновременно с регенерацией происходит выцветание регенерированного красителя, и в пленках, приобретших окраску при освещении солнечным светом, должны присутствовать, по крайней мере, три соединения: лейко-основание, регенерированный краситель и продукт фотохимического выцветания последнего. Наложение спектральных кривых поглощения этих соединений приводит к наблюдаемой на опыте кривой *2* (рис. 5.) Ниже будет показано, что при фотохимической регенерации красителя в твердой пленке лейко-основания действительно имеет место фотохимическое выцветание с образованием соединения, тождественного с соединением, образующимся при фотохимическом выцветании твердой пленки красителя.

На рис. 6—8 показано для исследованных нами трифенилметановых красителей изменение спектра поглощения твердых пленок лейко-оснований по мере регенерации красителя при освещении дневным светом на воздухе. Из рисунков видно, что по мере регенерации красителя коротковолновая полоса поглощения лейко-основания постепенно исчезает, и вместо нее появляются полосы поглощения, принадлежащие красителю. Положение полосы поглощения с максимумом 310 mμ смещается незначительно. Поэтому нам кажется малоправдоподобным предположение Льюиса и Бигельейзена [11] о принадлежности полосы с максимумом 300 mμ (кристаллический фиолетовый) к так называемой X-полосе второго

порядка, поскольку эта полоса содержится уже в спектре лейко-основания. В ультрафиолетовой области спектр поглощения твердой пленки красителя весьма близок к спектру раствора [12].

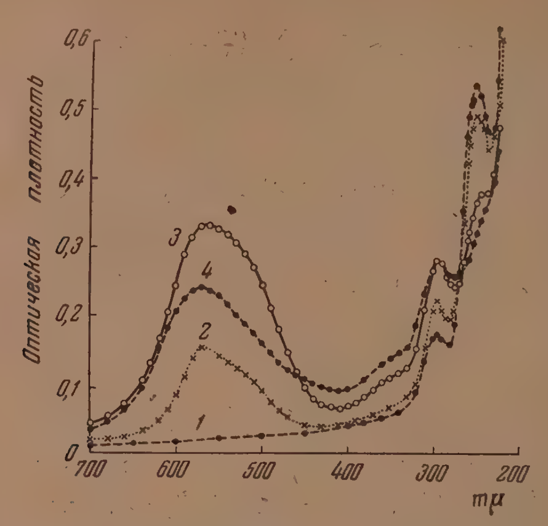


Рис. 6. Спектры поглощения смеси лейко-основания регенерированного на свету парафуксина в твердом состоянии: *1* —сразу после извлечения слоя лейко-основания из вакуума на воздух; *2*—после 20-час. освещения дневным светом; *3*— после 80-час. освещения; *4* — после 200-час. освещения

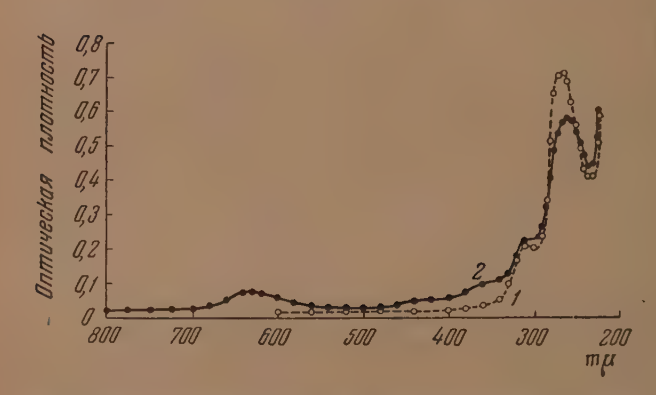


Рис. 7. Спектр поглощения смеси лейко-основания и регенерированного на свету малахитового зеленого в твердом состоянии: *1* — сразу после извлечения слоя лейко-основания из вакуума на воздух; *2* — после 10-час. освещения дневным светом

В видимой области спектр поглощения пленки, содержащей регенерированный краситель, близок к спектру соответствующего красителя. Для этой области получить кривую, подобную кривой поглощения твердой пленки, не удается, так как наряду с регенерацией происходит фотохимическое выцветание красителя. Действительно, в видимой области спектра пленка, освещавшаяся в течение 200 час. (рис. 6, кривая *4*), более

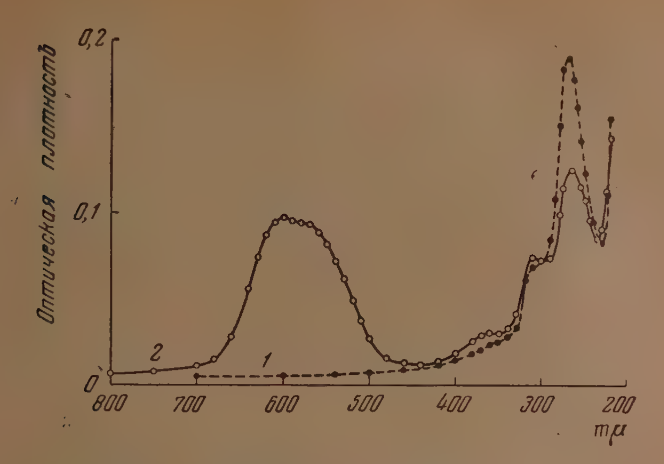


Рис. 8. Спектр поглощения смеси лейко-основания и регенерированного кристаллического фиолетового в твердом состоянии: *1* — сразу после извлечения слоя лейко-основания из вакуума на воздух; *2* — после 10-час. освещения на дневном свету

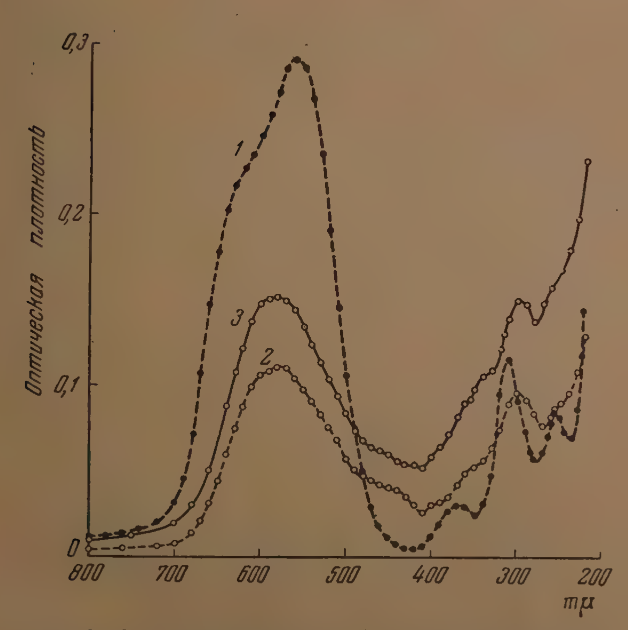


Рис. 9. Спектры поглощения: *1* — твердая пленка кристаллического фиолетового; *2*— та же пленка после пятидневного освещения дневным светом; *3* — пленка лейко-основания после пятидневного освещения дневным светом

прозрачна, нежели та же пленка, освещавшаяся в течение 80 час. По мере выцветания регенерировавшего красителя наблюдается постоянное возрастание поглощения в области короче 400 mμ, обусловленное поглощением продуктов выцветания. Для продукта выцветания парафуксина и малахитового зеленого характерна полоса с максимумом при 358 mμ, для кристаллического фиолетового — при 450 mμ и непрерывное поглощение во всей ультрафиолетовой области, возрастающее в сторону коротких длин волн.

Из рис. 9 видно, что кривая поглощения пленки кристаллического фиолетового, в течение 5 дней освещавшейся дневным светом (кривая *2*), совпадает с кривой поглощения пленки лейко-основания, также освещавшейся в течение 5 дней (кривая *3*).

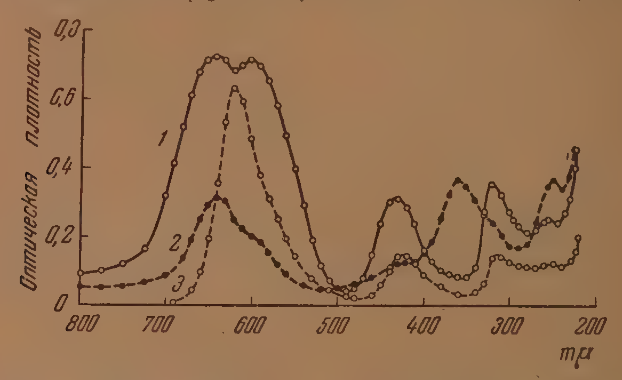


Рис. 10. Спектры поглощения: *1* — водный раствор малахитового зеленого; *2* — твердая пленка малахитового зеленого; *3* — твердая пленка малахитового зеленого после 6-час. освещения дневным светом

На рис. 10 отчетливо видно появление новой полосы поглощения при 358 mμ, принадлежащей продукту выцветания малахитового зеленого.

Как видно из рис. 7, несмотря на значительное изменение лейко-основания малахитового зеленого, поглощение в видимой области спектра незначительное. Это объясняется очень малой светостойкостью малахитового зеленого. Действительно, на рис. 10 кривая *2* принадлежит твердой пленке малахитового зеленого, а кривая *3*—той же пленке, но подвергнутой освещению дневным светом всего лишь в течение 6 час. Мы видим, что за такое короткое время пленка успевает в значительной мере выцвести. Высокий максимум при 358 mμ на кривой *3* рис. 10 и на кривой *2* рис. 7 свидетельствует о значительном накоплении в пленке продукта выцветания.

По мере накопления продукта выцветания состояние красителя (степень агрегации) в твердой пленке приближается к состоянию в растворе. Поэтому в видимой области спектра кривая поглощения частично выцветшей пленки красителя отлична от кривой поглощения невыцветшей твердой пленки и ближе к кривой поглощения раствора. В этом легко убедиться, если сопоставить кривые, приведенные на рис. 10. Аналогичное изменение спектров поглощения твердых пленок красителей наблюдали Б. Я. Даин и И. И. Дилунг [13]. Однако, по их мнению, такое изменение спектра вызвано окислением ассоциатов «краситель — вода», поскольку последние рассматриваются ими как носители поглощения в коротковолновых побочных полосах. На основании изложенного выше нам кажется, что при объяснении изменения спектральной кривой, связанного с выцветанием, следует учесть также изменение состояния красителя в пленке.

В заключение заметим, что разработанный метод получения лейко-основания в твердом состоянии путем восстановления красителей газообразным сероводородом, обладая рядом преимуществ, не может рассмат-

риваться в качестве универсального. Для ряда красителей восстановление приходится вести при таких температурах, при которых может иметь место сублимация красителя или его распад.

ВЫВОДЫ

1. Разработанный для оксазиновых и тиазиновых красителей метод получения лейко-оснований в твердом состоянии применен для получения в твердом состоянии лейко-оснований ряда трифенилметановых красителей.

2. Получены спектры поглощения твердых пленок лейко-оснований парафуксина, малахитового зеленого и кристаллического фиолетового. Спектральные кривые поглощения лейко-оснований трифенилметановых красителей в твердом состоянии подобны кривым поглощения спиртовых растворов, но максимумы сдвинуты в сторону длинных волн примерно на 10 mμ.

Сильно размытая колебательная структура, наблюдающаяся в коротковолновой полосе поглощения спиртовых растворов лейко-оснований малахитового зеленого и кристаллического фиолетового, едва замечается в спектрах поглощения твердых пленок.

3. На основании сопоставления спектров поглощения бензола, анилина, монометиланилина и диметиланилина сделан вывод, что длинноволновая полоса поглощения лейко-оснований трифенилметановых красителей с максимумом при 300 mμ является полосой трифенилметана, смещенной введением диметиламиногрупп, а коротковолновая полоса с максимумом при 260 mμ — полосой, обусловленной наличием диметиламиногрупп

4. Твердые пленки лейко-оснований трифенилметановых красителей при экспозиции на солнечном свету на воздухе окрашиваются вследствие регенерации соответствующего красителя. Однако пленки лейко-оснований полностью не переходят в краситель, так как наряду с регенерацией красителя имеет место фотохимическое выцветание регенерированного красителя.

5. Для спектров поглощения продуктов фотохимического выцветания парафуксина и малахитового зеленого характерно наличие полосы с максимумом при 358 mμ, а для продукта выцветания кристаллического фиолетового — при 45 mμ. Кроме того, для продуктов выцветания характерно непрерывное поглощение во всей ультрафиолетовой области спектра.

Поступила
25.XII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Вартанян, Журн. физ. химии, 29, 1304, 1955.
2. А. Т. Вартанян, Журн. физ. химии, 29, 1447, 1955.
3. В. В. Перекалин, М. В. Савостьянова, Р. И. Морозова, Изв. АН СССР, сер. физич., 14, 527, 1950.
4. G. Herzberg, R. Kölsch, Zs. f. Elektrochem., 39, 572, 1933.
5. F. W. Klingstedt, Zs. f. phys. Chem. B1, 74, 1928.
6. Н. Прилежаева, Р. Чубаров, Acta Phys. chim. URSS, 1, 777, 1935.
7. А. Т. Вартанян, Диссертация, ЛГУ, 1939.
8. S. Kato, F. Someno, Sci. Papers Inst. Phys. and Chem. Research Tokyo, 33, 209, 1937.
9. H. Ley, H. Specker, Ber., 72, 192, 1939.
10. K. Iwamoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 10, 420, 1935.
11. G. N. Lewis, J. Bigeleisen, Journ. Amer. Chem. Soc., 65, 2107, 1943.
12. А. Т. Вартанян, Журн. техн. физ., 20, 847, 1950.
13. И. И. Дилунг Б. Я. Даин, ДАН, 95, 1001, 1954.

КОЭФФИЦИЕНТ ДИФФУЗИИ НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ В СМЕСИ ГЛИЦЕРИН—ВОДА

В. А. Маринин

Если допустить, как это сделал Эйнштейн [1], что молекулы растворенного вещества приближенно имеют сферическую форму и велики по сравнению с молекулами растворителя, то коэффициент диффузии может быть рассчитан по известной формуле:

$$D = \frac{kT}{6\pi r\eta}, \qquad (1)$$

где η — вязкость растворителя и r — радиус частиц растворенного вещества.

Это уравнение можно переписать в виде

$$\frac{D\eta}{T} = \frac{k}{6\pi r}. \qquad (2)$$

Таким образом, согласно уравнению (2), величина $D\eta/T$ не зависит ни от каких постоянных, характеризующих данное вещество, кроме размера диффундирующих молекул. Определяя опытным путем величины, входящие в левую часть уравнения (2), можно вычислить размеры диффундирующих молекул. Размеры молекул, определенные по формуле (2), из измерений коэффициента диффузии, вязкости растворителя и температуры, оказываются меньше, чем вычисленные из данных о плотности [2]. Имеющийся в литературе материал по измерениям коэффициента диффузии в жидкостях с вязкостью растворителя от 0,6 до 1,3 сантипуаз частично представлен в статье [3]. Как указывается в работе [3], для малых диффундирующих молекул произведение $D\eta$ при постоянной температуре не остается величиной постоянной, а меняется внутри определенных границ в зависимости от размеров молекул растворителя.

Каковы будут границы применимости уравнения (2) к частицам молекулярных размеров, когда вязкость растворителя превышает вязкость обычных жидкостей в сотни и тысячи раз? Насколько нам известно, в литературе этот вопрос пока не имеет должного освещения и, кроме того, представляет сам по себе большой интерес с точки зрения расширения наших знаний о механизме диффузии в жидкостях.

Нами были поставлены опыты по изучению коэффициента диффузии ряда веществ, различного молекулярного веса, в зависимости от вязкости растворителя. В качестве растворителя бралась смесь глицерина с водой. Вязкость этой смеси можно было менять при комнатной температуре примерно в 1000 раз. Произведены измерения коэффициента диффузии воды, метилового спирта, ацетамида, сахара и таннина. Опыты проводились при температуре 21° С. Концентрация растворенного вещества бралась в г/см³ от 0,2 до 0,8%.

Коэффициент диффузии определялся поляризационно-оптическим методом [4]. Опыты проводились на установке, ранее применявшейся в работе [5]. Ординаты экспериментальных кривых измерялись координатомером через 0,1 мм. По величине максимальной ординаты и площади находилась величина K', которая связана с коэффициентом диффузии и с временем соотношением $K' = 1/4Dt$. Из графика $1/K'$ как функция времени вычислялась величина D. Вязкость растворителя определялась при помощи обычного вискозиметра Оствальда, погруженного в водяную баню, температура которой поддерживалась 21° С.

Таблица 1

Коэффициент диффузии некоторых веществ в смеси глицерин—вода

Вес. % глицерина в смеси	Вязкость смеси в пуазах	Концентрация вещества в % (г/см³)	Коэффициент диффузии $D \cdot 10^6$ см²/сек.	$\frac{D\eta/T \cdot 10^{10}\ \text{см}^2 \cdot \text{пуаз}}{\text{сек.} \cdot \text{град.}}$
		Вода		
55,5	0,07	0,56	370 ± 10	8,8
64,0	0,14	0,56	260 ± 10	12,4
69,5	0,21	0,28	225 ± 8	16,1
76,0	0,40	0,47	150 ± 4	20,4
79,0	0,54	0,34	130 ± 4	23,9
85,0	1,06	0,28	78 ± 3	28,1
89,5	2,16	0,35	49 ± 2	33,5
92,4	3,30	0,47	31,3 ± 0,6	35,2
96,2	6,73	0,28	18,5 ± 0,6	42,4
99,0	11,50	0,18	13,5 ± 0,4	52,8
		Метиловый спирт		
85,0	1,06	0,23	45 ± 2	16,2
89,5	2,16	0,23	22,5 ± 0,8	16,5
92,4	3,30	0,23	16,5 ± 0,5	18,5
95,8	6,14	0,23	9,5 ± 0,4	19,9
99,0	11,50	0,23	6,4 ± 0,3	25,0
		Ацетамид		
86,7	1,33	0,60	16,8 ± 0,5	7,60
92,4	3,30	0,80	7,8 ± 0,2	8,76
96,2	6,73	0,80	4,4 ± 0,1	10,1
99,0	11,50	0,50	3,0 ± 0,1	11,7
		Сахар		
0,0	0,01	0,15	450 ± 10	1,53
53,5	0,07	0,40	69 ± 2	1,64
67,5	0,18	0,40	33,8 ± 0,8	2,07
69,5	0,21	0,43	32,0 ± 0,8	2,28
79,5	0,56	0,29	12,8 ± 0,5	2,44
85,0	1,06	0,33	6,8 ± 0,3	2,46
89,5	2,16	0,40	3,6 ± 0,2	2,64
92,4	3,30	0,40	2,5 ± 0,1	2,80
96,2	6,73	0,20	1,35 ± 0,05	3,09
99,0	11,50	0,20	0,96 ± 0,02	3,75
		Таннин		
0,0	0,01	0,15	240 ± 6	0,82
53,5	0,07	0,07	38 ± 1	0,91
69,5	0,21	0,10	16,0 ± 0,4	1,15
79,5	0,56	0,13	6,3 ± 0,2	1,20
85,0	1,06	0,13	3,6 ± 0,1	1,30
89,5	2,16	0,18	1,80 ± 0,05	1,32
92,4	3,30	0,20	1,25 ± 0,06	1,40
96,2	6,73	0,20	0,70 ± 0,03	1,60

В табл. 1 приведены экспериментальные значения коэффициента диффузии, вязкости растворителя и вычисленные на основании этих данных величины $D\eta / T$. Из таблицы видно, что для всех исследуемых веществ $D\eta / T$ не остается величиной постоянной, как этого требует соотношение Стокса — Эйнштейна, а с увеличением вязкости растворителя заметно возрастает. Так, например, с увеличением вязкости растворителя от 0,07 до 6,73 пуаз величина $D\eta / T$ для воды, сахара и таннина возрастает соответственно в 4,82, 1,88 и 1,76 раза.

На рис. 1 и 2 показана зависимость $D\eta / T = f(\eta)$, где по оси ординат отложена величина $D\eta / T$, а по оси абсцисс вязкость растворителя. Как видно из рисунков, зависимость $D\eta / T = f(\eta)$, при вязкости растворителя больше 0,5 — 2 пуаза, выражается семейством прямых. Величина

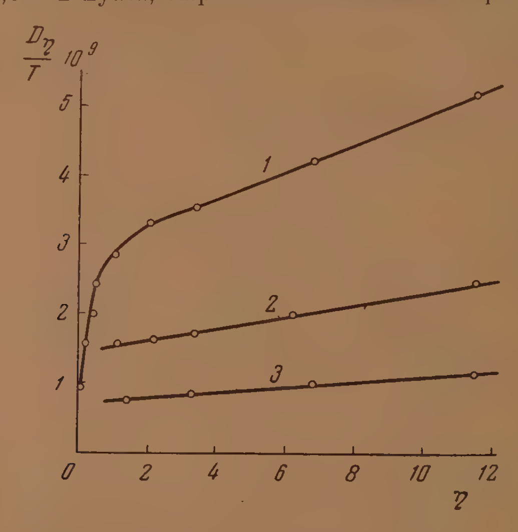


Рис. 1. Зависимость $D\eta/T$ от вязкости растворителя: 1 — воды, 2 — метилового спирта, 3 — ацетамида

начальных ординат и наклон этих прямых уменьшаются с увеличением размера диффундирующих молекул. Более сложная зависимость $D\eta / T = f(\eta)$ наблюдается в растворителе, вязкость которого меньше 0,5—2 пуаза. Таким образом, на основании опытных данных зависимость $D\eta / T = f(\eta)$ при вязкости растворителя больше 0,5—2 пуаза может быть представлена уравнением вида:

$$D\eta / T = A + B\eta, \tag{3}$$

где коэффициент B равен тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс, коэффициент A — начальная ордината, определяемая путем экстраполяции прямой до пересечения с осью ординат, и η — вязкость растворителя. Значения коэффициентов A и B, вычисленных из графиков на рис. 1 и 2, собраны в табл. 2. В той же таблице даны радиусы молекул, исследуемых веществ, вычисленные из атомных объемов, приведенных в работе [3].

Изменение коэффициента A в зависимости от радиуса диффундирующих молекул представлено на рис. 3. Сплошная кривая рис. 3, где по оси абсцисс отложено значение r, по оси ординат — величина коэффициента A, указывает на сложную зависимость $A = f(r)$. Очевидно, функцию $f(r)$ можно представить в виде многочлена n-й степени по отношению к r и, вычислив постоянные коэффициенты, входящие в многочлен, найти эмпирическую формулу, описывающую данную зависимость. Поскольку опыты

Таблица 2

Величина коэффициентов A и B в формуле $D\eta/T = A + B\eta$ для различных веществ

Вещество	$A \cdot 10^{10}$ $\frac{см^2 \cdot пуаз}{сек \cdot град.}$	$B \cdot 10^{10}$ $\frac{см^2}{сек \cdot град.}$	Размер молекул $r \cdot 10^8$, см
Вода	29,0	2,05	1,96
Метиловый спирт	14,5	0,90	2,47
Ацетамид	7,0	0,40	3,06
Сахар	2,3	0,12	5,38
Таннин	1,2	0,06	9,00

проводились с небольшим числом веществ, и величина r была определена недостаточно точно, мы ограничились построением на том же рис. 3 ряда графиков (пунктирные кривые), относящихся к гиперболическим функциям вида $y = {}^1/_{x^n}$, для различных положительных значений n.

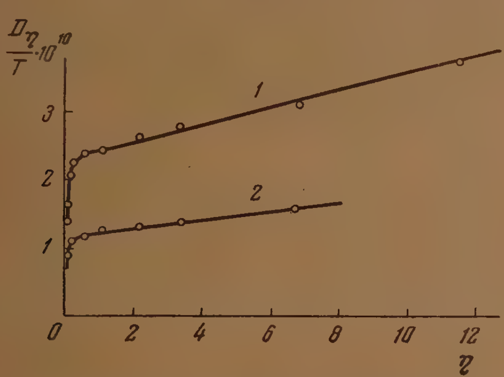


Рис. 2. Зависимость $D\eta / T$ от вязкости растворителя: *1* — сахара, *2* — таннина

Кривая *1* описывается гиперболическим уравнением $y = {}^1/_{x^n}$, где $n = 1$, и кривые *2* и *3* описываются тем же уравнением, но с показателями степени $n = 2$ и 3.

Как видно из рис. 3, при малых значениях r экспериментальная кривая хорошо совпадает с теоретической кривой *3* и по мере увеличения r проходит последовательно область, в которой близко совпадает с кривой *2*, и при дальнейшем увеличении r стремится к кривой $y = 1/x$. Пользуясь графиком (рис. 3), можно указать области, в которых коэффициент A меняется обратно пропорционально кубу, квадрату и первой степени радиуса диффундирующих молекул.

Следует заметить, что с увеличением размера диффундирующих молекул коэффициент B уменьшается немного быстрее, чем коэффициент A. В случае если вязкость растворителя не превышает нескольких пуаз, то величина $D\eta/T$ определяется главным образом первым членом правой части уравнения (3).

Интересно сравнить экспериментальные значения коэффициента диффузии $D_э$ с вычисленными теоретически $D_т$.

Зависимость $D_э/D_т$ как функция размера диффундирующих молекул, при вязкости растворителя в 2 пуаза, показана на рис. 4. Кривая рис. 4

дает некоторое количественное представление о величине расхождения между экспериментальными значениями коэффициента диффузии и вычисленными по формуле (1).

Выражаю благодарность проф. В. Н. Цветкову за проявленный интерес к работе и ценные консультации.

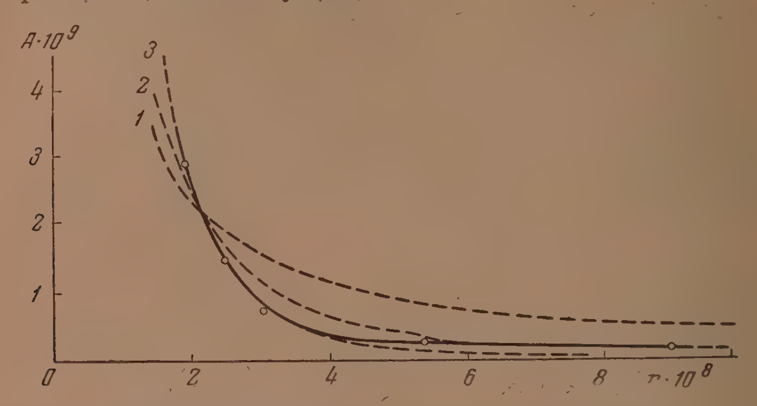


Рис. 3. Зависимость коэффициента A от радиуса диффундирующих молекул и гиперболические функции вида $y = 1/x^n$ с показателем степени $n = 1, 2, 3$. Кривые: сплошная — экспериментальная, пунктирные — нумерация соответствует показателю степени n

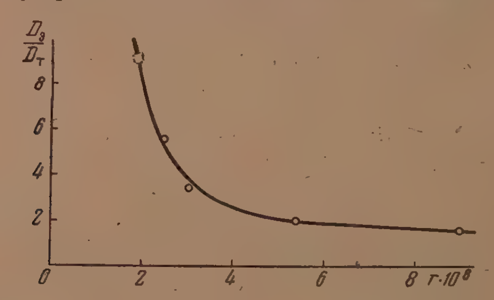


Рис. 4. Зависимость $D_э / D_т$ от размера диффундирующих молекул при вязкости растворителя в 2 пуаза

ВЫВОДЫ

1. Измерены коэффициенты диффузии ряда веществ различного молекулярного веса в смеси глицерин — вода. Показано, что для всех исследуемых веществ величина $D\eta/T$ с увеличением вязкости растворителя (процентного содержания глицерина в смеси) значительно возрастает.

2. В смеси глицерин — вода, вязкость которой превышает 0,5—2 пуаза, сохраняется линейная зависимость между величиной $D\eta/T$ и вязкостью растворителя для всех исследуемых веществ.

3. Показано, что с увеличением размеров диффундирующих молекул формула (3) переходит в обычное уравнение Стокса — Эйнштейна.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила 8. I. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Einstein, Zs. f. Elektrochem., 14, 235, 1908.
2. Ж. Дюкло, Диффузия в жидкостях, ГОНТИ, 1939.
3. C. R. Wilke, Chem. Eng. Progr., 45, 218, 1949.
4. В. Н. Цветков, ЖЭТФ, 21, 701, 1951.
5. В. А. Маринин, Журн. физ. химии, 27, 1823, 1953.

КИНЕТИКА И ХИМИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭФИРА С ДВУОКИСЬЮ АЗОТА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Э. А. Блюмберг, В. Л. Пикаева и Н. М. Эмануэль

В химии широко используются процессы окисления связанным кислородом — органическими перекисями, перекисью водорода, сильными неорганическими окислителями. Однако несмотря на широкую распространенность этих реакций и их практическую важность, вопросы кинетики и химизма соответствующих процессов изучены совершенно недостаточно. Особенно это относится к реакциям окисления органическими перекисями, перекисью водорода, а также двуокисью азота.

Лишь в последние годы вопросу окисления двуокисью азота в литературе начинает уделяться некоторое внимание. Взаимодействие формальдегида с двуокисью азота в газовой фазе изучалось в работе [1]. В продуктах медленной реакции авторами были обнаружены CO, H_2O, NO, CO_2.

В работе [2] по ингибированию газофазной реакции окисления уксусного альдегида двуокисью азота имеются также данные, касающиеся взаимодействия CH_3CHO с NO_2 в отсутствие кислорода. Основным продуктом реакции является уксусная кислота.

В реакции ацетилена с NO_2 продуктами взаимодействия являются: глиоксаль, CO, CO_2, причем CO и CO_2 образуются за счет дальнейшего взаимодействия глиоксаля с NO_2 [3, 4]. Во всех этих случаях скорость реакции описывается кинетическим уравнением реакции второго порядка.

Взаимодействие NO_2 и N_2O_4 со спиртами изучалось несколькими авторами [5, 7]. Основным продуктом реакции как в газовой, так и в жидкой фазе являются нитриты. Скорость реакции пропорциональна второй степени концентрации NO_2 и первой степени концентрации спирта. Третий порядок реакции установлен также при окислении этилена [8] и пропилена [9] двуокисью азота.

В ряде работ имеются также данные о конечных продуктах взаимодействия некоторых эфиров с двуокисью азота. Кинетические характеристики в этих работах отсутствуют. Так, в работе [10] изучались продукты взаимодействия ряда ароматических и алифатических эфиров с N_2O_4 в жидкой фазе. Предполагается, что замещение в ядре происходит через посредство промежуточных соединений, реагирующих сразу же после их возникновения. В случае алифатических эфиров отмечается очень бурная реакция, иногда приводящая даже к взрыву. При взаимодействии дибутилового эфира с N_2O_4 из продуктов реакции было выделено промежуточное нитросоединение, которое специально не идентифицировалось.

В продуктах реакции взаимодействия диизопропилового эфира с избытком N_2O_4 была обнаружена ацетилнитролкислота, в качестве промежуточного соединения предполагается ацетон. При окислении диэтилового эфира установлено образование уксусного альдегида.

С. В. Васильев и Г. Д. Вовченко [11] изучали продукты присоединения NO_2 к этиловому эфиру коричной кислоты.

В литературе совершенно отсутствуют данные по кинетике взаимодействия NO_2 с диэтиловым эфиром, а все сведения о химизме взаимодействия исчерпываются уже цитированной работой [10], в которой было доказано образование уксусного альдегида.

Настоящая работа посвящена изучению кинетики и химизма медленного взаимодействия эфира с двуокисью азота в газовой фазе.

Химическое взаимодействие эфира с двуокисью азота изучалось на стеклянной вакуумной установке статического типа (рис. 1). Реакция сопровождается заметным изменением давления. Для контроля за ходом процесса по изменению давления в схеме установки имеется мембранный манометр *3*. Ход реакции можно контролировать также по расходу NO_2, который сопровождается уменьшением поглощения света реагирующей смесью в видимой части спектра. Это уменьшение поглощения удобно регистрировать при помощи фотоэлемента (фотоэлектрический метод).

Реакционный сосуд *1* был выполнен в виде цилиндра с двумя плоскопараллельными оптическими пластинами из молибденового стекла. Фотоэлектрическая схема представляет собой схему мостика, двумя плечами которого являются магазины сопротивлений *6* от 0 до 100 000 Ω, а двумя другими плечами — селеновые фотоэлементы (СФ-10) *5*. Для предохранения фотоэлементов от нагревания их электрической печью *12* перед ними были поставлены теплоизоляционные стекла.

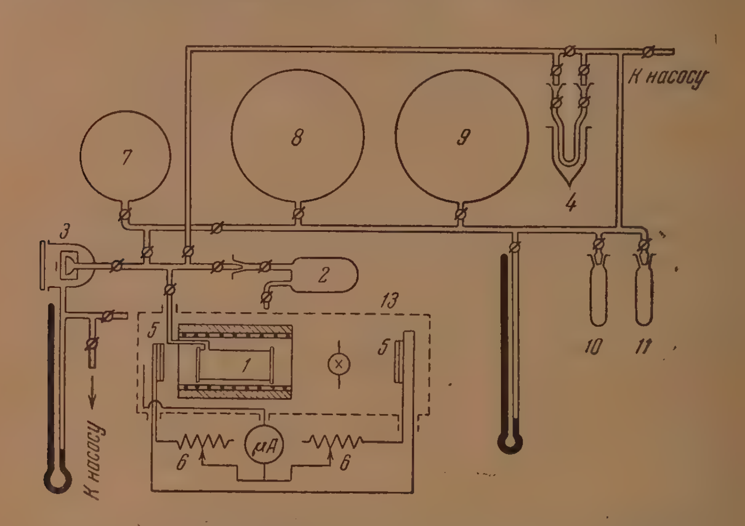


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. *1* — реакционный сосуд; *2* — сосуд для отбора пробы газа; *3* — мембранный манометр; *4* — ловушка для замораживания конденсирующихся продуктов; *5* — селеновые фотоэлементы СФ-10; *6* — магазины сопротивлений; *7* — колба для перепуска газов в реакционный сосуд; *8*, *9* — колбы для хранения газов; *10*, *11* — пробирки для хранения жидких веществ, *12* — электрическая печь, *13* — камера для затемнения

Источником света служила электрическая лампочка мощностью 12W. Фотоэлементы, лампочка и реакционный сосуд помещались для затемнения в камеру *13*.

Концентрация NO_2 определяется путем измерения разности силы тока, возникающих в фотоэлементах под влиянием света, проходящего через реагирующую смесь, и света, непосредственно поступающего на элемент, с использованием градуировки сосуда по NO_2.

Таким образом мы непосредственно получали кинетические кривые расходования NO_2 в процессе взаимодействия. Наряду с контролем реакции по убыли NO_2 производился также полный кинетический анализ продуктов взаимодействия по ходу процесса. Для отбора пробы в определенный момент времени реакционный сосуд *1* соединялся сначала с сосудом *2*, в который переходила примерно половина реагирующей смеси. Эта часть реагирующей смеси использовалась для определения NO_2, CO, CO_2 и непрореагировавшего эфира. Смесь, оставшаяся в реакционном сосуде, прокачивалась через ловушку *4*, погруженную в жидкий воздух.

В настоящей работе установлено, что окисление эфира двуокисью азота приводит к образованию большого числа соединений, которые были идентифицированы при помощи специально разработанной методики, включающей химический, полярографический и спектроскопический методы анализа. Действительно, как нам удалось показать, продуктами реакции являются уксусная кислота, ацетальдегид, этилнитрат, этилнитрит, NO_2, CO, CO_2.

Качественный анализ конденсирующихся продуктов реакции позволяет сделать вывод, что единственной образующейся в реакции кислотой является уксусная. Уксусный альдегид был идентифицирован полярографически. Количество альдегида, определенное по высоте полярографической волны при —1,8V, совпадает с суммар-

ным содержанием карбонильных соединений, определенным химически по реакции с гидроксиламином.

Водный раствор конденсирующихся продуктов реакции был подвергнут спектроскопическому анализу на спектрофотометре СФ-4. Был получен характерный спектр поглощения (рис. 2, кривая *2*) в области длин волн 300—400 mμ. Поскольку ни CH_3COOH, ни CH_3CHO в этой области длин света не поглощают, мы предположили образование в качестве одного из продуктов реакции этилнитрита C_2H_5ONO, который, как известно, обладает характерным спектром поглощения в области 300—400 mμ. Действительно, спектр синтезированного нами этилнитрита (рис. 2, кривая *1*) полностью совпадает со спектром водного раствора продуктов реакции (кривая *2*), что однозначно доказывает образование этилнитрита при взаимодействии диэтилового эфира с NO_2.

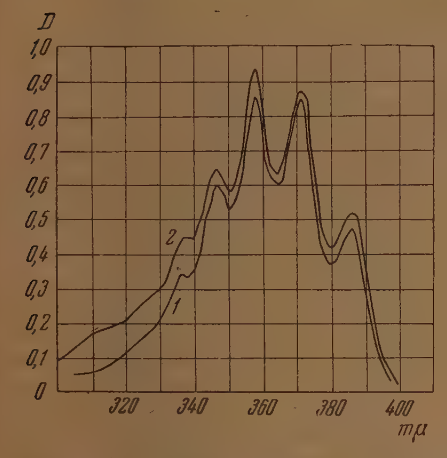


Рис. 2. Спектры поглощения синтезированного и полученного в реакции взаимодействия эфира и NO_2 этилнитрита. *1* — водный раствор синтезированного C_2H_5ONO; *2* — водный раствор продуктов реакции

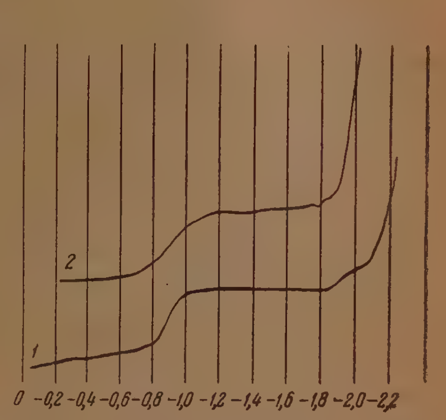


Рис. 3. Полярограмма раствора продуктов реакции в 0,1*N* LiOH. В продуктах реакции содержатся: 1) $C_2H_5ONO_2$ CH_3CHO; 2) $C_2H_5ONO_2$, C_2H_5ONO и CH_3CHO (из-за присутствия C_2H_5ONO волна восстановления CH_3CHO сливается с волной восстановления ионов Li)

Этилнитрит может также быть определен химически и полярографически. Как было показано нами [12], этилнитрит в водных щелочных растворах восстанавливается на ртутном капельном катоде с потенциалом полуволны—0,95V. Действительно, на полярограммах продуктов реакции при этом потенциале (рис. 3) наблюдается четкая волна восстанавливающегося вещества. Однако сравнение высоты этой волны с градуировкой по C_2H_5ONO приводит к таким большим количествам этилнитрита, которые не соответствуют данным химического и спектроскопического анализа.

Это обстоятельство связано, как мы установили, с тем, что в продуктах реакции кроме этилнитрита присутствует этилнитрат, полярографическая волна которого сливается с волной этилнитрита. Следует заметить, что эта волна не может быть отнесена за счет перекисей, потому что в присутствии NO, образующейся в реакции в значительных количествах, перекиси полностью разрушаются. Она не может быть также отнесена за счет мононитросоединений [13], которые в щелочной среде не восстанавливаются.

В том случае когда в результате реакции образуется одновременно этилнитрит и этилнитрат (рис. 3, кривая *2*), этилнитрат определяется по разности между определенным полярографически суммарным содержанием обоих эфиров (высота волны —0,95V) и количеством C_2H_5ONO, определенным в отдельной пробе.

В газовых продуктах реакции определялись эфир NO, CO и CO_2. Анализ проводился на газоанализаторе типа ВТИ, выполненном в значительно уменьшенных размерах. В качестве поглотителя для эфира нами использовался этиловый спирт, для NO — насыщенный раствор NaCl, содержащий ~5% H_2O_2. Окись углерода CO поглощалась, как обычно, аммиачным раствором полухлористой меди, CO_2—40%-ным раствором KOH. Непрореагировавший NO_2 отделялся при отборе пробы, количество его определялось описанным выше фотоэлектрическим методом.

Предварительные опыты с искусственными смесями NO_2, эфира, NO, CO и CO_2 показали, что количество каждого компонента в отдельности может быть определено таким методом с точностью порядка 10% от взятого количества. Масс-спектрометриче-

ский анализ газовой части продуктов реакции показал, что никаких других газов (например, углеводородов) при взаимодействии эфира с NO_2 не образуется.

Исходные вещества. Двуокись азота (равновесная смесь $2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$) была получена при взаимодействии NO с кислородом. В условиях наших опытов (180° С, p_{NO_2} до 100 мм) мы имеем дело практически с мономерной двуокисью азота. Равновесием $2NO_2 \rightleftarrows 2NO + O_2$ также можно пренебречь, так как степень диссоциации NO_2 при 180° равна приблизительно 5%.

Эфир применялся наркозный, свежеперегнанный. Чистота эфира проверялась полярографически.

На рис. 4 приведены кинетические кривые расходования двуокиси азота, снятые при 180° при различных начальных концентрациях эфира и NO_2. Эти кинетические кривые по своему внешнему виду напоминают

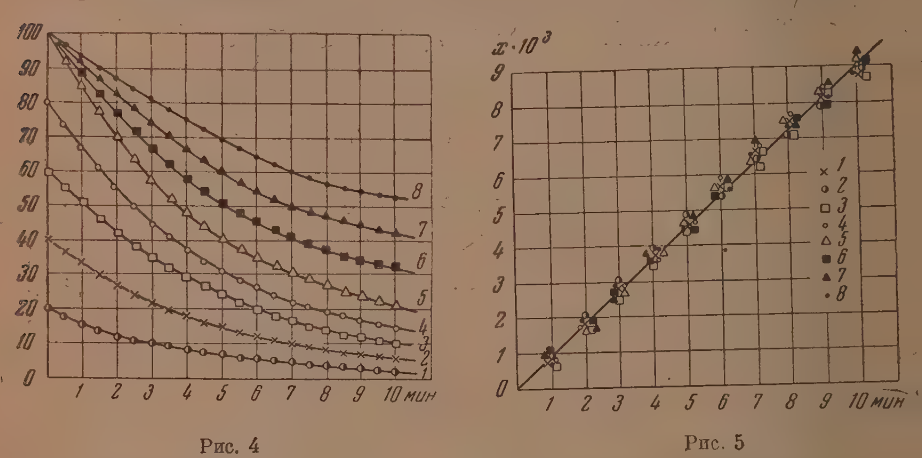


Рис. 4 Рис. 5

Рис. 4. Кинетические кривые расходования NO_2, при различных начальных концентрациях эфира и двуокиси азота в мм рт. ст., $T = 180°$ С. *1*—20 мм NO_2 + 100 мм $C_4H_{10}O$; *2* — 40 мм NO_2 + 100 мм $C_4H_{10}O$; *3* — 60 мм NO_2 + 100 мм $C_4H_{10}O$; *4*—80 мм NO_2 + + 100 мм $C_4H_{10}O$; *5* — 100 мм NO_2 + 100 мм $C_4H_{10}O$; *6* — 100 мм NO_2 + 80 мм $C_4H_{10}O$; *7* — 100 мм NO_2 + 58 мм $C_4H_{10}O$; *8* — 100 мм NO_2 + 40 мм $C_4H_{10}O$

Рис. 5. Зависимость

$$x = \frac{2\ \ln \frac{2\,(C_4H_{10}O)_0}{(NO_2)_0} \cdot \frac{(NO)_2}{2\,(C_4H_{10}O)_0 - (NO_2)_0 + (NO_2)}}{2\,(C_4H_{10}O)_0 - (NO_2)_0}$$

от времени при $T = 180°$ С и различных начальных концентрациях эфира и NO_2 (обозначения те же, что и на рис. 4).

кривые реакций простых типов. Поскольку в реакции участвуют два компонента, наиболее просто предположить, что кинетика реакции описывается уравнением второго порядка:

$$\frac{d\,(NO_2)}{dt} = -(NO_2)\,(C_4H_{10}O). \quad (1)$$

Что касается стехиометрического уравнения реакции, то оно может быть выведено путем прямых химических анализов реагирующей смеси, из которых следует, что на одну молекулу эфира расходуются две молекулы двуокиси азота. Поэтому уравнение реакции должно иметь вид:

$$C_4H_{10}O + 2NO_2 \rightarrow \text{продукты реакции.}$$

Из этого уравнения следует соотношение

$$(NO_2)_0 - (NO_2) = 2\,[(C_4H_{10}O)_0 - (C_4H_{10}O)]. \quad (2)$$

Тогда выражение для скорости реакции может быть записано в следующем виде:

$$\frac{d\,(NO_2)}{dt} = -\frac{k}{2}(NO_2)\,[2\,(C_4H_{10}O)_0 - (NO_2)_0 + (NO_2)]. \qquad (3)$$

Интегрируя это выражение, получим

$$\frac{1}{2\,(C_4H_{10}O)_0 - (NO_2)_0}\ln\frac{(NO_2)}{2\,(C_4H_{10}O)_0 - (NO_2)_0 + (NO_2)} = -\frac{kt}{2} + C. \qquad (4)$$

Для определения постоянной интегрирования C введем начальные условия: при $t = 0$, $(NO_2) = (NO_2)_0$.

Тогда

$$C = \frac{1}{2\,(C_4H_{10}O)_0 - (NO_2)_0}\ln\frac{(NO_2)_0}{2\,(C_4H_{10}O)_0}.$$

Окончательно получаем

$$\frac{2\ln\dfrac{2\,(C_4H_{10}O)_0}{(NO_2)_0}\dfrac{(NO_2)}{2\,(C_4H_{10}O)_0 - (NO_2)_0 + (NO_2)}}{2\,(C_4H_{10}O)_0 - (NO_2)_0} = -kt. \qquad (5)$$

Рассматривая полученное выражение, видим, что в случае бимолекулярной реакции мы должны для разных начальных составов смеси получить прямую линию в координатах:

$$\left[t;\, x = \frac{2\ln\dfrac{2\,(C_4H_{10}O)_0}{(NO_2)_0}\dfrac{(NO_2)}{2\,(C_4H_{10}O)_0 - (NO_2)_0 + (NO_2)}}{2\,(C_4H_{10}O)_0 - (NO_2)_0}\right].$$

На рис. 5 кинетические кривые рис. 4 представлены в координатах t, x. Как видно, все экспериментальные данные, полученные при разных соотношениях между эфиром и NO_2 в исходной смеси, хорошо ложатся на прямую линию. Тем самым получено убедительное доказательство применимости кинетического уравнения второго порядка для описания кинетики взаимодействия эфира и NO_2. Из наклона прямой рис. 5 непосредственно находится величина константы скорости для данной температуры $k_{180^\circ} = 9 \cdot 10^{-4}$ мм$^{-1}$ мин$^{-1}$. Точно так же могут быть обработаны кинетические кривые расходования NO_2, полученные при других температурах (рис. 6). Все эти кинетические кривые в координатах t, x также дают прямые линии.

Из наклона этих прямых находятся значения констант скоростей реакций для соответствующих температур. Эти значения сведены в табл. 1.

Таблица 1

T°, C	170	180	190	206	223
$k \cdot 10^4$ мм$^{-1}$ мин.$^{-1}$	5,15	9	14,2	28,2	55

На рис. 6 кроме кинетических кривых дана также зависимость $\lg k$ от $1/T$, из которой вычислена энергия активации реакции, равная 22 ккал/моль.

В работе были также изучены кинетика и состав продуктов реакции для эквимолекулярной смеси эфира и двуокиси азота при начальном давлении 200 мм рт. ст.

Поскольку, как мы обнаружили, реакция сопровождается заметным изменением давления, были сняты кинетические кривые реакции по изменению давления. Эти кривые для разных температур представлены на рис. 7. Видно, что при температурах выше примерно 100° наблюдается закономерно изменяющийся со временем рост давления, а при более низких температурах — падение давления.

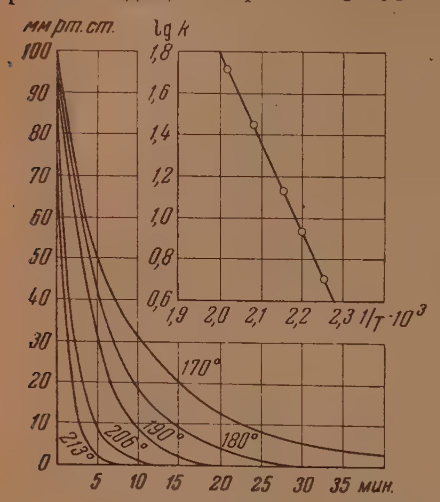


Рис. 6. Кинетические кривые расходования NO_2 при различных температурах. Состав исходной смеси: 100 мм эфира + +100 мм NO_2. В координатах 1/T—lg*k* дана температурная зависимость скорости реакции (E = 22 ккал/моль)

Как будет показано ниже, эти изменения давления находятся в хорошем соответствии с изменением состава реагирующей смеси по ходу реакции.

Кинетические кривые исходных веществ и продуктов реакции, полученные в сосуде из молибденового стекла, обработанном концентрированной серной кислотой и затем промытом дистиллированной водой, при $T = 180°$ для эквимолекулярной смеси эфира и NO_2 при общем начальном давлении, равном 200 мм рт. ст., представлены на рис. 8. Из рисунка видно, что уксусная кислота и ацетальдегид образуются в количествах до 40 мм рт. ст. В этих опытах практически отсутствуют этилнитрат и этилнитрит. О том, что это действительно так и что нами учтены все продукты реакции, свидетельствует совпадение (в пределах ошибки опыта) баланса продуктов реакции по углероду, азоту, водороду и кислороду (табл. 2). Интересно также отметить, что изменение суммы парциальных упругостей всех веществ, присутствующих в реагирующей смеси, совпадает с изменением давления в ходе реакции (рис. 8, кривая *6*). Однако такое состояние поверхности реакционного сосуда оказывается неустойчивым. После проведения серии опытов и особенно после работы с добавками NO выходы CH_3CHO и CH_3COOH несколько падают, и в составе продуктов реакции появляются значительные количества этилнитрата и этилнитрита. Повторная обработка внутренней поверхности реакционного сосуда концентрированной серной кислотой позволяет снова повысить выходы альдегида и кислоты при практически полном исчезновении нитрита и нитрата из продуктов реакции.

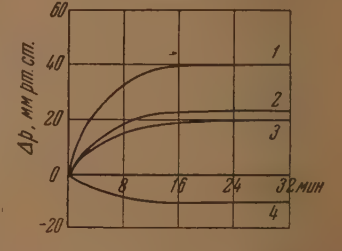


Рис. 7. Кинетические кривые изменения давления при взаимодействии эфира с NO_2 при различных температурах (состав исходной смеси 100 мм эфира +100 мм NO_2). *1*—180°, *2* — 150°, *3* — 120°, *4*— 16° С.

Кинетические кривые, снятые после серии опытов, в том числе и с добавками NO, приведены на рис. 9. В соответствии со сказанным выше, мы видим, что в реакции образуются ацетальдегид, уксусная кислота, NO, этилнитрат, этилнитрит, CO, CO_2. Несмотря на изменение состава продуктов реакции, стехиометрическое уравнение остается прежним. Кинетика расходования NO_2 при этом не меняется. Баланс продуктов реакции сходится удовлетворительно (табл. 3).

Кинетические кривые образования этилнитрата при разных темпера-

Таблица 2

Баланс продуктов реакции при 180°С (в мм рт. ст.).
Смесь 100 мм эфира + 100 мм NO_2

Время в минутах	Состав продуктов реакции					Сумма продукт.	P измеренное	Баланс			
	$C_4H_{10}O$	CH_3CHO	CH_3COOH	NO_2	NO			N	C	O	H
0	100	—	—	100	—	—	—	100	400	300	1000
1	92	10	15	75	31	213	210	106	393	313	1020
3	78	22	20	42	41	220	221	83	396	283	948
5	69	35	33	29	60	296	228	89	412	298	962
9	65	38	35	16	75	232	236	91	406	280	942
10	60	39	34	19	82	235	237	101	386	287	852
15	59	39	45	13	80	236	240	93	404	294	926
15	61	41	42	6	85	235	240	91	410	281	942
22	56	42	40	0	92	240	240	92	388	270	888
30	58	40	42	0	95	241	240	95	396	277	908

Таблица 3

Баланс продуктов реакции при 180°С (в мм рт. ст.).
Смесь 100 мм эфира + 100 мм NO_2
(В продуктах реакции прусутствуют C_2H_5ONO и $C_2H_5ONO_2$)

Время в минутах	Состав продуктов реакции									Баланс			
	NO_2	$C_4H_{10}O$	NO	$C_2H_5ONO_2$	C_2H_5ONO	CH_3COOH	CH_3CHO	CO_2	CO	C	H	O	N
0	100	100	—	—	—	—	—	—	—	400	1000	300	100
5	50	75	33	4	14	14	18	3	—	403	978	297	101
10	29	64	46	6	20	20	25	4	5	407	950	305	101
15	18	60	54	8	24	22	29	6	7	417	944	315	104
20	12	56	58	9	25	23	30	8	9	415	952	317	104
25	7	54	60	9	26	23	30	9	10	411	927	312	102
30	4	52	61	8	26	24	30	9	10	407	926	310	101

турах, взятые из серии опытов, в которых этот продукт получался в больших количествах, приведены на рис. 10. При изменении масштаба осей координат они хорошо преобразуются в одну кривую. При этом вводятся величины $\lambda_1 = x/x_s$ и $\lambda_2 = t/t_s$, где x и x_s — количество этилнитрата, образовавшегося за одно и то же время в двух сравниваемых опытах, t и t_s — время, за которое образуется одно и то же количество этилнитрата в тех же опытах. Эти коэффициенты постоянны для каждой пары сравниваемых кривых и являются функциями температуры, что позволяет их использовать для определения энергии активации реакции. Примем в качестве стандартной кинетическую кривую образования этилнитрата при 180° С (рис. 10, кривая *3*). Коэффициенты преобразования кривых равны:

по оси x

$$\lambda_{1,5} = 1,0; \quad \lambda_{1,1} = 1,41; \quad \lambda_{1,2} = 1,6;$$

по оси времени

$$\lambda_{2,5} = 1,0; \quad \lambda_{2,1} = 0,63; \quad \lambda_{2,2} = 0,32.$$

Таким образом имеем следующий ряд значений для константы скорости реакции ($k = \lambda_1/\lambda_2$)

$$k_1 = 1{,}0;\ k_2 = 2{,}24;\ k_3 = 5{,}01.$$

Строя график зависимости $\lg k$ от $1/T$ (рис. 10, прямая *4*), находим величину энергии активации для реакции образования этилнитрата, равную 9,5 ккал/моль.

Обращает на себя внимание малая энергия активации образования этилнитрата по сравнению с энергией активации суммарного процесса, равной 22 ккал/моль. Это обстоятельство лишний раз указывает на то, что процесс образования этилнитрата существенным образом связан с поверхностью реакционного сосуда. Как известно, энергии активации газовых контактных реакций бывают существенно меньшими по сравнению с энергиями активации реакций, протекающих в объеме.

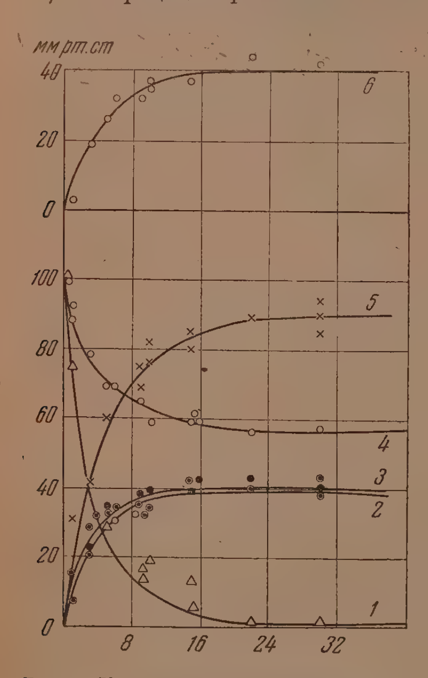


Рис. 8. Кинетические кривые исходных и конечных продуктов взаимодействия эфира с NO_2 при 180° С по данным химического анализа (состав исходной смеси 100 мм эфира + 100 мм NO_2). *1* — NO_2; *2* — уксусная кислота; *3* — ацетальдегид; *4* — эфир, *5* — NO; *6* — изменение давления в ходе реакции (точки соответствуют суммарному давлению компонентов смеси)

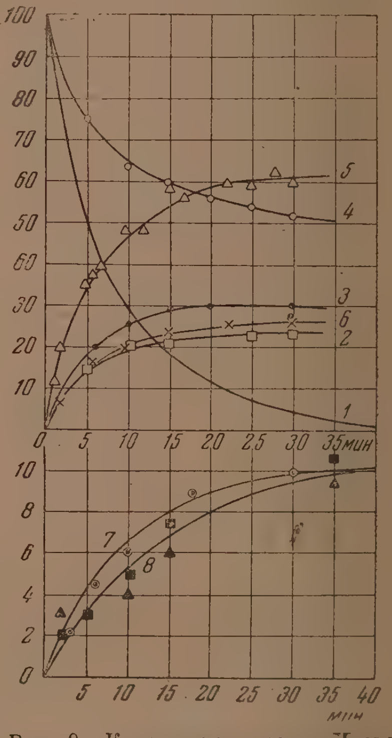


Рис. 9. Кинетические кривые исходных и конечных продуктов реакции взаимодействия эфира (100 мм) и NO_2 (100 мм) при 180° С по данным фотоэлектрического, химического и полярографического анализа (случай, когда образуются этилнитрат и этилнитрит). *1* — NO_2; *2* — уксусная кислота; *3* — ацетальдегид; *4* — эфир; *5* — NO; *6* — этилнитрит; *7* — этилнитрат; *8* — CO(△), CO_2(■)

Известно, что эфир легко образует комплексные соединения с кислотами и металлическими солями [14, 15]. Образование комплексов с NO_2 постулируется несколькими авторами [1—3, 16], рассматривающими механизм окисления двуокисью азота, однако непосредственных доказательств образования этих комплексов нигде не приводится. Изучение комплексообразования в настоящей работе представляет интерес в связи с

возможностью включения комплекса в механизм реакции, и этот вопрос будет исследоваться нами в дальнейшем.

Для доказательства образования комплексов в наших условиях были проделаны следующие опыты: в сосуде при температуре 100° готовилась эквимолекулярная смесь эфира и NO_2, смесь быстро охлаждалась до +2°, измерялось давление и смесь снова быстро нагревалась до температуры 100°. Результаты этих опытов представлены в табл. 4.

Как видно из этих данных, при охлаждении смеси [эфир + ($2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$)] всегда получается давление, много меньшее того, которое следовало бы получить только при охлаждении не конденсирующегося газа (см. опыты со смесями эфир + воздух и воздух + + ($2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$). При возврате к 100° снова получается исходное давление.

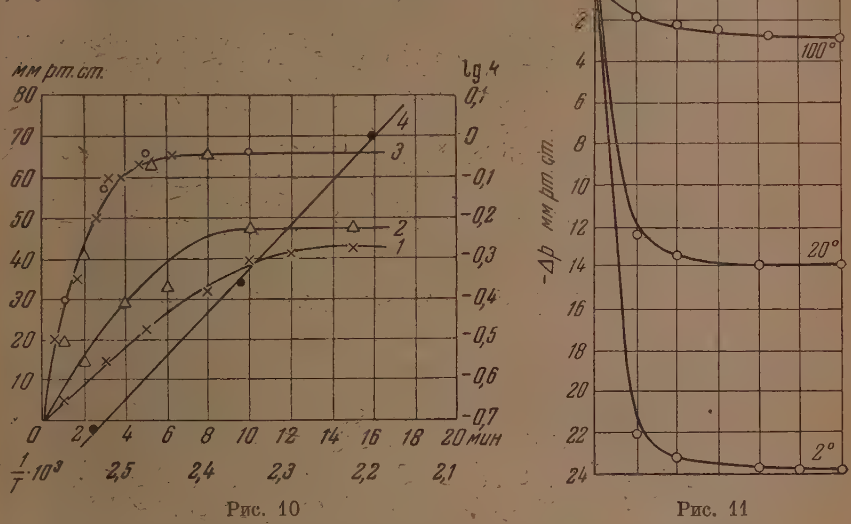


Рис. 10 Рис. 11

Рис. 10. Кинетические кривые образования этилнитрата при взаимодействии эфира (100 мм) с NO_2 (100 мм) при разных температурах. *1* — 120°; *2* — 150°; *3* — 180° С; *4* — температурная зависимость константы скорости образования этилнитрата (E = 9,5 ккал/моль)

Рис. 11. Кинетические кривые образования комплексов эфира с NO_2 при разных температурах. Состав исходной смеси 100 мм эфира + 100 мм NO_2

Так как мы работали при давлениях эфира и NO_2, значительно меньших, чем их упругости пара при данной температуре, то это явление не связано с простой конденсацией исходных паров.

Падение давления не может также объясняться димеризацией молекул NO_2, так как ассоциация их учтена при расчете ожидаемого давления (см. табл. 4). Таким образом мы имеем здесь дело с образованием комплексов эфира с NO_2. С повышением температуры комплексообразование уменьшается.

На рис. 11 представлены кинетические кривые образования комплексов, снятые по падению давления смеси. Как видно из рисунка, комплексообразование заканчивается через 5—10 сек. после смешения газов; следовательно, изменением давления за счет реакции, протекающей значительно медленнее, при изучении комплексообразования можно пренебречь.

Следует подчеркнуть, что кинетическая кривая падения давления при 16° (рис. 7, кривая *4*) обязана не только процессу комплексообразования, но также и химической реакции, которая приводит к росту давления.

Таблица 4

Образование комплексов эфира с $2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$ (в мм рт. ст.)

Состав	$p_{общ}$	T, °C	p при 2 °C		Δp	p возврата	T, °C возврата
			рассчит.	наблюд.			
Эфир + воздух	200	100	148	147,1	0,9	198	100
	195	100	146	146	—	196	100
	196	100	146,5	146	0,5	197	100
Воздух + + ($2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$)	195	20	169,4	168	1,4	195	20
	190	20	165,6	165	0,6	190	20
Эфир + + ($2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$)	295	100	202	165	37	289	100
	289	100	197,3	161	36,3	292	100
	196	100	146,2	104,2	42,0	198	100
	187,6	100	127,6	100	27,6	184,9	100

Поскольку при реакции эфира с NO_2 образуются значительные количества NO, следовало изучить действие добавок NO на ход реакции. С этой целью мы изучили кинетику взаимодействия эквимолекулярных смесей эфира с NO_2, в которых с самого начала присутствует NO, а также действие добавок NO в уже реагирующую смесь при разных степенях превращения. Эти опыты показали, что по мере увеличения количества NO, добавленного в исходную смесь, выход CH_3COOH и CH_3CHO снижается. Добавки NO больше 50 мм рт. ст. дополнительного влияния на реакцию не оказывают.

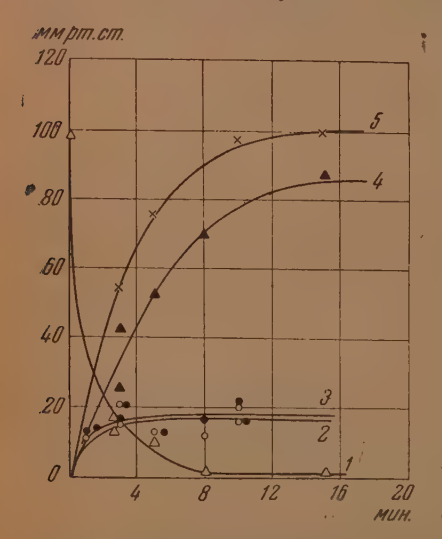


Рис. 12. Кинетические кривые исходных и конечных продуктов реакции эфира с NO_2 в присутствии NO по данным химического анализа; $t = 180°$ C; начальные давления: эфира — 100 мм, NO_2 — 100 мм, NO — 50 мм. *1* — NO_2; *2* — уксусная кислота; *3* — ацетальдегид; *4* — CO_2; *5* — NO

Кинетические кривые образования конечных продуктов и расхода исходных веществ при взаимодействии эфира с NO_2 в присутствии NO в обработанном серной кислотой сосуде при 180° даны на рис. 12.

Из этих данных отчетливо видно подавляющее действие NO на реакцию образования альдегида и кислоты. В присутствии NO среди продуктов реакции появляются большие количества CO_2 и CO, которые практически отсутствовали в неингибированной реакции.

В тех условиях, когда кроме альдегида и кислоты в результате реакции образуются заметные количества этилнитрата и этилнитрита, добавки NO попрежнему снижают количества альдегида и кислоты, увеличивают выход C_2H_5ONO и снижают выход этилнитрата (рис. 13). Скорость расходования NO_2 остается такой же, как и в опытах без добавки NO.

В последнее время в работах одного из нас и сотрудников [17, 18] широко используется прием изучения действия различных добавок на ту

или иную химическую реакцию, вводимых не только в исходную (в момент $t = 0$), но также и в уже реагирующую смесь. Такой прием существенно расширяет возможности действия добавок на сложные по механизму процессы и приводит к выявлению новых закономерностей в кинетике и механизме изучаемых реакций.

В частности, при изучении действия добавок, способных подавлять реакцию, введенных в начальный момент и в уже развивающуюся реакцию, было обращено внимание на тот факт, что добавки в этих случаях действуют по-разному.

В некоторых случаях такого рода удалось показать особую роль начального периода реакции в общем ходе химического превращения. Было показано, что достаточные добавки ингибиторов, вводимые при $t = 0$,

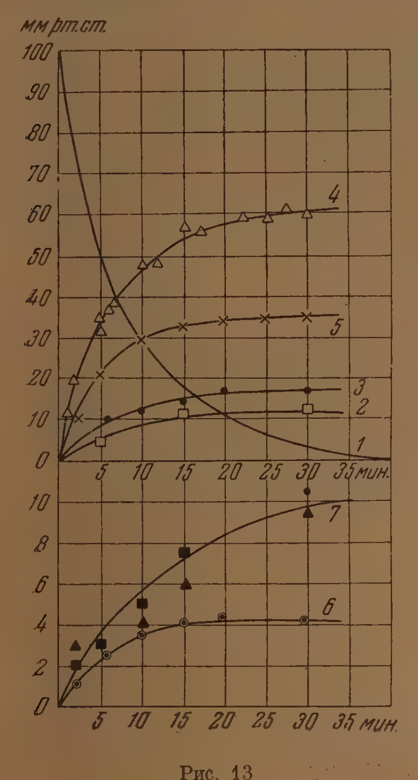


Рис. 13

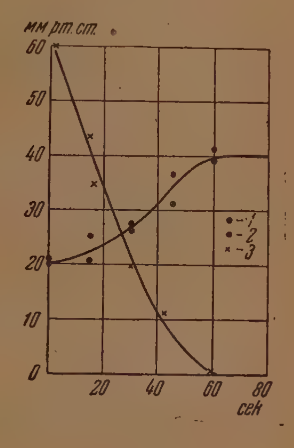


Рис. 14

Рис. 13. Кинетические кривые исходных и конечных продуктов взаимодействия эфира и NO_2 при добавке 50 мм рт. ст. NO ($t = 180°$) по данным фотоэлектрического, химического и полярографического анализа (случай, когда в реакции образуются этилнитрат и этилнитрит). *1* — NO_2; *2* — уксусная кислота; *3* — ацетальдегид; *4* — NO; *5* — этилнитрит; *6* — этилнитрат; *7* — CO(▲), CO_2(■)

Рис. 14. Доказательство особой роли начального периода при взаимодействии эфира и NO_2. По горизонтальной оси отложено время введения 50 мм рт. ст. NO в реагирующую смесь; по вертикальной оси отложены парциальные упругости компонент в конце реакции. *1* — ацетальдегид; *2* — уксусная кислота; *3* — CO_2

подавляют реакцию, а введенные в уже развившуюся реакцию практически не оказывают никакого действия на реакцию. В данном случае аналогичный эффект также выступает довольно отчетливо. Опыты проводились следующим образом: через разные промежутки времени от начала реакции (0, 15, 30, 45 и 60 сек.) в реакционный сосуд быстрым поворотом крана вплескивалось 50 мм рт. ст. NO (при $P_{общ} = 200$ мм), и через 10 мин. с момента впуска исходной смеси продукты реакции отбирались на анализ (рис. 14).

При добавке NO в момент $t = 0$, как уже говорилось, получается минимальное количество альдегида и кислоты, равное 20 мм рт. ст., и максималь-

ное в этих условиях количество CO_2, равное 60 мм. При добавке через 1 мин. NO не оказывает никакого влияния на реакцию: образуется 40 мм альдегида и кислоты — столько же, сколько и в отсутствие NO.

Интересно, что зависимость выхода альдегида и кислоты от времени, в течение которого протекает реакция, до добавки NO описывается S-образной кривой (кривые *1*, *2* рис. 14).

Вопрос о природе такого действия добавок, подавляющих реакцию, в данном случае требует еще специального рассмотрения. Еще не ясно, является ли данная реакция простой, сложной — молекулярной, радикальной или цепной. Поэтому интерпретация результатов по действию ингибиторов еще не может быть однозначной.

Исследуя добавки этилнитрита в количестве 30 мм рт. ст., вводимые в исходную смесь, мы обнаружили, что никакого действия на реакцию он не оказывает.

Добавки этилнитрата также не оказывают на реакцию никакого действия.

ВЫВОДЫ

В работе впервые изучены кинетика и химизм медленного взаимодействия эфира с двуокисью азота.

1. Идентифицированы продукты реакции: этилнитрат, этилнитрит, уксусная кислота, ацетальдегид, NO, CO, CO_2. Для этой цели была разработана методика определения исходных и конечных продуктов реакции в сложной смеси продуктов взаимодействия, использующая методы спектрального, полярографического и химического анализов.

2. При помощи фотоэлектрического метода получены кинетические кривые расходования NO_2, хорошо описывающиеся уравнением бимолекулярной реакции:

$$\frac{d\,(NO_2)}{dt} = -k(C_4H_{10}O)(NO_2)$$

или

$$\frac{2\ln\dfrac{2(C_4H_{10}O)_0}{(NO_2)_0}\,\dfrac{(NO_2)}{2\,(C_4H_{10}O)_0-(NO_2)_0+(NO_2)}}{2\,(C_4H_{10}O)_0-(NO_2)_0} = kt.$$

По кинетическим кривым определены константы скорости реакции при различных температурах и найдена энергия активации, равная 22 ккал/моль.

3. Изучена кинетика расходования начальных и образования конечных продуктов взаимодействия эфира с NO_2 по данным фотоэлектрического, полярографического и химического анализов при температурах 120, 150, 180, 200° С.

4. Исследовано влияние добавок конечных продуктов реакции. Показано подавляющее реакцию действие добавок NO и отсутствие какого-либо действия добавок этилнитрата и этилнитрита.

Установлено, что добавка NO в уже реагирующую смесь, спустя 1 мин. после начала реакции, не оказывает на ее ход никакого влияния.

5. Установлена зависимость количественного состава продуктов реакции от состояния поверхности реакционного сосуда.

6. Обнаружено образование комплексов эфира с NO_2 по падению давления при температурах 2; 20 и 100° С.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
7.III.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. F. H. Pollard, R. H. Wyatt, Trans. Farad. Soc., 45, 760, 1949.
2. C. A. McDowell, J. H. Thomas, Journ. Chem. Soc., 1463, 1950.
3. J. H. Thomas, Trans. Farad. Soc., 48, 1142, 1952.
4. J. H. Thomas, Trans. Farad. Soc., 49, 630, 1953.
5. A. D. Joffe, P. Gray, Journ. Chem. Soc., 1412, 1951.
6. A. M. Fairlie, J. J. Carberry, J. C. Treacy, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 3786, 1953.
7. R. E. Nightingale, G. R. Cowan, B. L. Crawford, Journ. Chem. Phys., 21, 1398, 1953.
8. T. L. Cotrell, T. E. Graham, Journ. Chem. Soc., 556, 1953.
9. T. L. Cotrell, T. E. Graham, Journ. Chem. Soc., 3644, 1954.
10. L. Horner, F. Hubenet, Ber., 85, 804, 1952.
11. С. В. Васильев, Г. Д. Вовченко, Журн. общ. химии, 20, 1, 1950.
12. Э. А. Блюмберг, В. Л. Пикаева, Журн. анал. химии, 10, 310, 1955.
13. S. Ebving, Journ. Amer. Chem. Soc., 72, 3241, 1950.
14. А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии, Госхимиздат, М.—Л., 1953, стр. 214.
15. D. McIntosh, Journ. Amer. Chem. Soc., 27, 1014, 1905.
16. A. D. Walsh, Fuel, 33, 242, 1954.
17. Н. М. Эмануэль, Журн. физ. химии. 14, 863, 1940.
18. З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, 87, 437, 1952.

САМОДИФФУЗИЯ И ГИДРАТАЦИЯ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

О. Я. Самойлов

Связь так называемых кинетических свойств жидкостей с трансляционным движением их частиц (активированными скачками из одного положения равновесия в структуре жидкости в соседнее) подробно рассмотрена Виртцем [1]. Случай движения ионов в водных растворах электролитов специально рассмотрен Полиссаром [2]. В настоящей статье рассматривается связь трансляционного движения ионов и молекул воды в водных растворах электролитов с той составляющей общего эффекта гидратации ионов, которая обусловлена взаимодействием ионов с ближайшими к ним молекулами воды раствора. Эта составляющая может быть названа «ближней» гидратацией. Именно от нее главным образом зависят кинетические свойства растворов (вязкость, подвижность ионов, диффузия и самодиффузия и др.).

Влияние ионов на трансляционное движение ближайших к ним молекул воды раствора приводит к тому, что среднее время пребывания молекул воды во временных положениях равновесия вблизи ионов (τ_i) отличается от соответствующего времени (τ) для молекул воды, окруженных только молекулами воды. Величина отношения τ_i/τ характеризует ближнюю гидратацию ионов. Отношение τ_i/τ зависит главным образом от того, насколько ион изменяет величину потенциального барьера, окружающего положения равновесия молекул воды. Вообще говоря, в зависимости от величины энергии взаимодействия иона с ближайшими к нему молекулами воды раствора (взаимодействующими также, что весьма существенно, с другими молекулами воды, образующими раствор) отношение τ_i/τ может принимать любые положительные значения вплоть до бесконечности, что соответствовало бы прочному связыванию ионом ближайших к нему молекул воды раствора. Однако оказалось, для что многих ионов величины τ_i/τ невелики. Кроме того, для ряда ионов $\tau_i/\tau < 1$ (отрицательная гидратация) [3].

Было показано, что ион гидратирован в смысле ближней гидратации тем сильнее (отношение τ_i/τ для него тем больше), чем больше величина температурного коэффициента его подвижности $\frac{1}{U_i}\frac{dU_i}{dT}$ (U_i — подвижность иона, T — абсолютная температура). Значения $\frac{1}{U_i}\frac{dU_i}{dT}$ для некоторых одноатомных ионов, относящиеся к 21,5°, приведены в табл. 1 [4,5]. Величины кристаллохимических радиусов ионов r_c приведены в ангстремах (по Гольдшмидту).

Обращает на себя внимание то, что значение $\frac{1}{U_i}\frac{dU_i}{dT}$ для Mg^{2+} равно или во всяком случае близко к значению $\frac{1}{U_i}\frac{dU_i}{dT}$ для Ca^{2+} и даже меньше соответствующего значения для Li^+. Это обстоятельство казалось бы не вяжется с величиной кристаллохимического радиуса и зарядом иона Mg^{2+}. Сравнительно небольшая величина $\frac{1}{U_i}\frac{dU_i}{dT}$ для Ca^{2+} объясняется, конечно.

Таблица 1

Температурные коэффициенты подвижностей некоторых одноатомных ионов при 21,5°

Ион	Li^+	Na^+	K^+	Cs^+	Cl^-	Br^-	J^-	Mg^{2+}	Ca^{2+}
$\frac{1}{U_i}\frac{dU_i}{dT}\cdot 100$	2,65	2,44	2,17	2,12	2,16	2,15	2,13	2,54	2,54
r_c	0,78	0,98	1,33	1,65	1,81	1,96	2,20	0,78	1,06

большой величиной кристаллохимического радиуса этого иона ($r_{Ca^{2+}} > r_{Li^+}$). Следует отметить, что установление зависимости τ_i/τ от величины $\frac{1}{U_i}\frac{dU_i}{dT}$ в работе [3] еще до некоторой степени связано с применением к движению ионов в растворах гидродинамической модели. Между тем возможность такого применения весьма сомнительна [2]. В настоящей работе ближняя гидратация ионов в растворах рассматривается без какого-либо использования гидродинамической модели. Движение ионов и молекул воды в водных растворах рассматривается только на основе представления об активированных скачках частиц из одного временного положения равновесия в соседнее. При этом учитываются скачки как отдельных частиц, так и ячеек как целого [6].

ОБМЕН МОЛЕКУЛ ВОДЫ, СОСТАВЛЯЮЩИХ БЛИЖАЙШЕЕ ОКРУЖЕНИЕ ИОНА В РАСТВОРЕ

Уже отмечалось, что действие ионов на трансляционное движение ближайших молекул воды раствора состоит прежде всего в изменении величины потенциального барьера, окружающего временные положения равновесия молекул воды в структуре раствора [3]. Рассмотрим это изменение несколько подробнее.

Выход молекулы воды из ближайшего окружения иона состоит в том, что молекула совершает активированный скачок из временного положения равновесия вблизи иона (это положение равновесия назовем A) в соседнее по отношению к A положение равновесия в структуре раствора (B). Положение равновесия A находится от иона приблизительно на расстоянии $R = r_c + r_w$, где r_c и r_w — кристаллохимические радиусы иона и молекулы воды. Из сходства структур разбавленных водных растворов электролитов со структурой воды [7,8] следует, что B находится от иона примерно на расстоянии $R + 1{,}6$Å (1,6Å — разность между абсциссами второго и первого максимумов на кривой радиального распределения для воды [9]). Ясно, что вершина потенциального барьера, разделяющего положения равновесия A и B, удалена от иона на расстояние примерно $R + 0{,}8$Å. Значения этих расстояний, конечно, весьма приближенны. Для более точного их определения следовало бы использовать не кристаллохимические радиусы иона и молекулы воды, а размеры, свойственные этим частицам в водном растворе. Кроме того, были бы необходимы более точные сведения о структуре растворов. Вопрос о радиусах ионов в растворах рассмотрен в работе А. Ф. Капустинского С. И. Дракина и Б. М. Якушевского [10]. Этими авторами определена система радиусов ионов в водных растворах. Отмечается связь вопроса о радиусах ионов с вопросом о структуре раствора.

Пусть u — энергия взаимодействия молекулы воды с ионом, u_1 — значение u, соответствующее положению равновесия A (расстояние R), и u_2 — вершине потенциального барьера, разделяющего A и B (расстояние $R+0{,}8\text{Å}$). Вероятность выхода молекулы воды из ближайшего окружения иона содержит экспоненциальный множитель $e^{-\Delta u/kT}$, где $\Delta u = u_2 - u_1$ ($e^{-\Delta u/kT}$ — средняя доля молекул, обладающих энергией, большей, чем Δu). Можно указать соответствующие величины для случая выхода молекулы воды из ближайшего окружения другой молекулы (а не иона). Если энергию взаимодействия молекул воды обозначить w, то вероятность выхода молекулы воды из ближайшего окружения другой молекулы содержит экспоненциальный множитель $e^{-\Delta w/kT}$, $\Delta w = w_2 - w_1$. Величина τ_i/τ зависит главным образом от величины $e^{-(\Delta u - \Delta w)/kT}$. Разность $\Delta u - \Delta w$ и есть изменение ионом потенциального барьера, окружающего временные положения равновесия молекул воды.

Трудность расчета τ_i/τ в основном связана с тем, что неизвестны величины $u(r)$ и $w(r)$. Даже оценка величины $u(r)$ по формуле ион-дипольного взаимодействия невозможна. Более точный учет распределения электрических зарядов в молекуле воды (например, четыре полюса, расположенные по вершинам тетраэдра) также не приводит к правильным результатам. Такого рода подсчеты могут привести только к слишком завышенным значениям, так как для малых расстояний (ближайшие соседи) большую роль играют экранирование зарядов и силы отталкивания. Именно эти силы оказываются особенно существенными для кинетических свойств жидкостей [11]. Одна из первых попыток расчета величины u содержится в работе К. П. Мищенко и А. М. Сухотина [12]. Трудности, встречающиеся на этом пути, весьма велики. Задача сильно осложняется еще тем, что необходимо учитывать ориентацию молекул воды, взаимодействие с остальными молекулами и структуру раствора.

Между тем для суждения о величинах τ_i/τ для отдельных ионов могут быть использованы экспериментальные результаты по самодиффузии в воде и водных растворах электролитов. При этом, понятно, существенны энергии активации самодиффузии. Особый интерес представляли бы измерения коэффициентов самодиффузии молекул воды в растворах электролитов и соответствующие энергии активации*. Имеющиеся измерения коэффициентов самодиффузии приводят к заключению, что отношение τ_i/τ для многих ионов невелико, а в ряде случаев даже меньше единицы (это будет ясно из следующего раздела, в котором определены величины ΔE). Время же τ при 25° приблизительно равно $1{,}7 \cdot 10^{-9}$ сек. [14]. Таким образом, обмен молекул воды, составляющих ближайшее окружение ионов в растворе, происходит весьма часто. Большой интерес в этой связи представляют результаты исследования состояния ряда комплексных соединений (например, $K_2[PtX_4]$, где X = Cl, Br, J, CN) в водных растворах, выполненного с применением радиоактивных индикаторов А. А. Гринбергом совместно с Ф. М. Филиповым и Л. Е. Никольской [15]. На основе этих работ А. А. Гринберг приходит к выводу, что в исследованных комплексах координированные анионы все время обмениваются с идентичными группами из раствора, так что можно говорить только «о каком-то промежутке времени, в течение которого данная группа остается в связи с центральным ионом комплекса» [15]. А. Ф. Капустинский в работе, посвя-

* В недавно опубликованной работе [13] приводятся результаты измерения коэффициентов самодиффузии воды в растворах электролитов. Обнаружено, что в ряде случаев эти коэффициенты значительно больше, чем коэффициент самодиффузии для чистой воды. Экспериментальные результаты работы [13] вполне согласуются с представлением об отрицательной гидратации ряда ионов [3,5]. Следует отметить, что соответствующие работы в статье [13] не упоминаются.

щенной теории теплоемкостей ионов в водных растворах [16], принимает, что тепловое движение ионов в растворе сопровождается постоянной сменой ближайших к ионам молекул воды. Наконец, в связи с рассмотрением вопроса о частоте обмена молекул воды, составляющих ближайшее окружение иона в водном растворе, нельзя не привести замечательные слова Д. И. Менделеева. В 1887 г. Д. И. Менделеев писал о соединениях растворенного вещества с растворителем, образующихся в растворах: «При обыкновенной температуре эти соединения происходят при ней и разрушаются. Частицы растворителя, в этот момент находящиеся в соединении, в следующий момент могут делаться свободными, чтобы опять вступить в согласное движение с частицами растворенного» [17].

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ПОДВИЖНОСТЕЙ ИОНОВ И ГИДРАТАЦИЯ

Полиссаром впервые было показано, что движение ионов в водных растворах электролитов следует рассматривать как активированные скачки из одной ячейки в другую (скачки из одного временного положения равновесия в структуре раствора в соседнее). Была также показана невозможность применения к движению ионов в растворах гидродинамической модели. Направленные потоки частиц в растворах, например поток ионов в направлении внешнего электрического поля, являются результатом малого, но направленного, возмущения, скачкообразного броуновского движения частиц раствора. Это возмущение приводит к тому, что среднее число скачков частиц в некотором направлении больше, чем в остальных. Очевидно, что такой же характер (активированные скачки) имеет и тепловое движение молекул воды раствора.

Уже отмечалось, что при рассмотрении движения частиц жидкости следует наряду с активированными скачками отдельных частиц учитывать движение ячеек как целого [6]. В случае движения ионов в водных растворах ячейка представляет собой ион вместе с ближайшими к нему молекулами воды (сольватной оболочкой). Так как упорядоченность расположения молекул в воде выражена весьма значительно (кривая радиального распределения), и так как в разбавленных водных растворах электролитов в основном сохраняется структура воды [7, 8], то движение ячеек как целого в таких растворах, так же как и движение отдельных частиц, представляет собой активированные скачки. Понятно, что учет наряду со скачками отдельных ионов активированных скачков ионов вместе с сольватной оболочкой оказывается весьма полезным при изучении движения ионов в растворах. В самом деле, в растворах возможны как те, так и другие скачки, и при рассмотрении движения ионов возникает вопрос, совершает ли ион скачки один или вместе с сольватной оболочкой. Учитывая скачки обоих родов, можно затем по экспериментальным данным оценить их относительную роль в движении ионов.

В соответствии с показанным ранее [6], при учете скачков двух родов для коэффициента самодиффузии ионов в растворах получается выражение:

$$D_i = A_1 e^{-E_1/RT} + A_2 e^{-E_2/RT} \qquad (1)$$

где E_1 — энергия активации скачка отдельного иона, E_2 — энергия активации скачка иона вместе с сольватной оболочкой, A_1 и A_2 — коэффициенты. В воде энергия активации скачков отдельной молекулы и ячейки как целого приблизительно одинакова [6], и коэффициент самодиффузии воды

$$D = A_1^0 e^{-E/RT} + A_2^0 e^{-E/RT} = A^0 e^{-E/RT} \qquad (2)$$

Приближенно можно принять $E_2 = E$, т. е. принять, что перемещение в воде ячейки как целого требует такой же энергии активации, как и перемещение иона вместе с сольватной оболочкой в разбавленном растворе. Возможность такого допущения вытекает из того факта, что ионы в разбавленных растворах окружены ближайшими молекулами воды примерно так же, как молекулы воды в воде [7,8]. Здесь следует отметить, что электронейтральные частицы, являющиеся непосредственными соседями иона, оказывают весьма сильное экранирующее действие на его поле. Это видно хотя бы из того, как сказывается наличие почти электронейтральных кислородов в ионе UO_2^{++} на характер окружения этого иона в разбавленных водных растворах молекулами воды (можно сравнить окружение этого иона с окружением, например, иона Ba^{++}) [18,7].

Введем обозначение $E_1 - E = \Delta E$. Величина ΔE является энергетической характеристикой ближней гидратации иона. Эта величина и представляет собой рассматривавшееся ранее изменение ионом потенциального барьера, окружающего положения равновесия молекул воды [3]. Соотношение (1) для коэффициента самодиффузии иона в растворе напишется теперь

$$D_i = A_1 e^{-(E+\Delta E)/RT} + A_2 e^{-E/RT}. \tag{3}$$

Можно показать [19], что и при учете скачков ионов вместе с сольватной оболочкой остается справедливым уравнение Нернста, связывающее коэффициент диффузии с подвижностью иона U_i:

$$U_i = \frac{fF}{kT} D_i,$$

где f — сила, действующая на ион в электрическом поле при градиенте 1V/см, F — число Фарадея и k — константа Больцмана. Это уравнение можно записать в форме:

$$U_i \frac{1}{D_i} T = \text{const},$$

и, следовательно,

$$\frac{1}{U_i}\frac{dU_i}{dT} + \frac{1}{T} = \frac{1}{D_i}\frac{dD_i}{dT}. \tag{4}$$

Из выражения (3) легко найти, что

$$\frac{1}{D_i}\frac{dD_i}{dT} = \frac{E}{RT^2} + \frac{\Delta E}{RT^2}\frac{1}{1 + (A_2/A_1)\, e^{\Delta E/RT}},$$

и, принимая во внимание (2),

$$\frac{1}{D_i}\frac{dD_i}{dT} = \frac{1}{D}\frac{dD}{dT} + \frac{\Delta E}{RT^2}\frac{1}{1 + \alpha\, e^{\Delta E/RT}}, \tag{5}$$

где $\alpha = A_2/A_1$. Отметим, что $\alpha > 0$, так как и A_1 и A_2 — величины существенно положительные. Подставляя (5) в (4), имеем

$$\frac{1}{U_i}\frac{dU_i}{dT} + \frac{1}{T} - \frac{1}{D}\frac{dD}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2}\frac{1}{1 + \alpha\, e^{\Delta E/RT}}. \tag{6}$$

Величины $\frac{1}{U_i}\frac{dU_i}{dT}$, относящиеся к 21,5°, приведены в табл. 1. Значение $\frac{1}{D}\frac{dD}{dT}$ при 21,5° можно вычислить по экспериментальным результатам исследования самодиффузии в воде с применением в качестве индикатора

H_2O^{18} [20]. По этим данным $\lg D$ в области от 1 до 55° линейно зависит от $\frac{1}{T}$.

$$\frac{1}{D}\frac{dD}{dT} = -2{,}30\frac{1}{T^2}\frac{d\lg D}{d(1/T)}.$$

Для нахождения $\frac{d\lg D}{d(1/T)}$ (наклона прямой $\lg D, 1/T$) данные работы [20] были обработаны по способу наименьших квадратов. При 21,5° $\frac{1}{D}\frac{dD}{dT} = 0{,}0265$ град$^{-1}$. Во второй строке табл. 2 приведены значения

$$\frac{1}{U_i}\frac{dU_i}{dT} + \frac{1}{T} - \frac{1}{D}\frac{dD}{dT} = \gamma_{\text{эксп}}$$

для тех ионов, для которых в табл. 1 приведены значения $\frac{1}{U_i}\frac{dU_i}{dT}$.

Таблица 2

Значения $\gamma_{\text{эксп}}$ и ΔE для некоторых одноатомных ионов (21,5°)

Ионы	Li^+	Na^+	K^+	Cs^+	Cl^-	Br^-	J^-	Mg^{2+}	Ca^{2+}
$\gamma_{\text{эксп}}\cdot 100$	0,34	0,13	—0,14	—0,19	—0,15	—0,16	—0,18	0,23	0,23
ΔE ккал/моль	0,73	0,25	—0,25	—0,33	—0,27	—0,29	—0,32	2,61	0,45

Видно, что ряду ионов свойственны отрицательные значения $\gamma_{\text{эксп}}$. Знак правой части уравнения (6) определяется знаком ΔE, так как дробь $\frac{1}{1+\alpha\exp(\Delta E/RT)}$ всегда положительна ($\alpha > 0$). Поэтому отрицательное значение $\gamma_{\text{эксп}}$ для какого-либо иона указывает на то, что для этого иона $\Delta E < 0$. Таким образом, так же как и раньше, установлено, что ряд ионов обнаруживает «отрицательную гидратацию» [3]. Для таких ионов $\tau_i/\tau < 1$.

Величина коэффициента $\alpha = A_2/A_1$ в уравнении (6) связана с относительной частотой активированных скачков ионов вместе с сольватной оболочкой и без нее. Вообще говоря, каждому иону свойственно свое значение α. Однако можно приближенно принять α для рассматриваемых ионов одинаковым (отметим, что значение α определяется предэкспоненциальными множителями в выражении для частоты соответствующих скачков, так что различие в энергиях активации непосредственно не сказывается на значении α). Определим, как зависит правая часть уравнения (6) (величина γ) при 21,5° ($1/T = 0{,}0034$ град$^{-1}$) от $\frac{\Delta E}{RT} = x$ при разных значениях α. На графике, представленном на рис. 1, по оси абсцисс отложены величины x, а по оси ординат — величины $\gamma = 0{,}0034\,\frac{1}{1+\alpha e^x}$. Прямая *1* и кривые *2—8* относятся к различным значениям α. Случай $\alpha = 0$ (прямая *1*) отвечает скачкам отдельного иона при отсутствии скачков иона вместе с сольватной оболочкой. В этом случае уравнение (6) соответствует полученному ранее [5] уравнению

$$\frac{1}{U_i}\frac{dU_i}{dT} = -\frac{1}{\eta}\frac{d\eta}{dT} + \frac{\Delta E}{RT^2},$$

где η — вязкость воды. Однако экспериментальные значения температурных коэффициентов подвижностей ионов не согласуются с прямой *1* ($\gamma_{Mg^{2+}} = \gamma_{Ca^{2+}}$).

При $\alpha \neq 0$ кривые $\gamma(x)$ проходят через максимум. Именно с этим обстоятельством и может быть связано равенство значений γ для Ca^{2+} и Mg^{2+} ($x_{Ca^{2+}}$ и $x_{Mg^{2+}}$ могут располагаться по разные стороны от максимума). Наличие максимума на кривой $\gamma(x)$ указывает на то, что через максимум проходит зависимость $\frac{1}{U_i}\frac{dU_i}{dT}$ от энергии активации скачка отдельного иона.

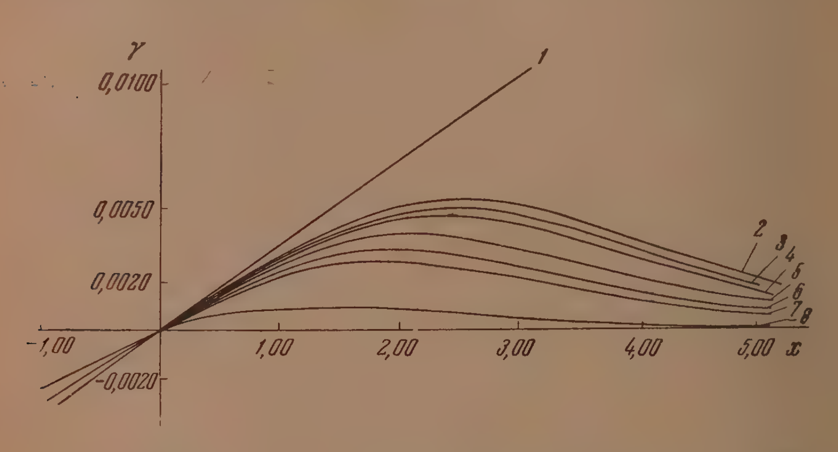


Рис. 1. Кривые $\gamma(x)$ при различных значениях α: *1* — 0,00; *2* — 0,05; *3* — 0,06; *4* — 0,07; *5* — 0,10; *6* — 0,15; *7* — 0,20 *8* — 1,00

Величина α не может быть больше 0,1, так как в этом случае значения правой части уравнения (6) на всем интервале x меньше значений $\gamma_{эксп}$ (кривые *8*, *7* и *6*). Итак, $0 < \alpha < 0{,}1$.

Можно приблизительно установить значения α, положив $\frac{x_{Li^+}}{x_{Na^+}} = \frac{1}{2}\frac{x_{Mg^{2+}}}{x_{Ca^{2+}}}$ (такое предположение весьма правдоподобно, так как $r_{Li^+} \approx r_{Mg^{2+}}$ и $r_{Na^+} \approx r_{Ca^{2+}}$, а заряд ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} в два раза больше заряда Li^+ и Na^+). Тогда равенство значений γ для Mg^{2+} и Ca^{2+}, определяемых по кривой $\gamma(x)$, выполняется при $\alpha = 0{,}0655$. Положив $\alpha = 0{,}0655$, можно, используя кривую $\gamma(x)$, представленную на рис. 2, по экспериментальному значению $\frac{1}{U_i}\frac{dU_i}{dT}$ для какого-либо иона найти соответствующую величину ΔE. Найденные таким способом значения ΔE для некоторых одноатомных ионов приведены в табл. 2. На рис. 3 значения ΔE для однозарядных катионов представлены в зависимости от величины кристаллохимических радиусов. Граница между гидратирующимися и негидратирующимися однозарядными ионами ($r = 1{,}11$ Å) хорошо согласуется с найденной ранее [21].

Зная α и ΔE, можно составить себе представление о том, какова роль в движении того или иного иона активированных скачков без сольватной оболочки и вместе с ней. Так, если $\overline{S_1^2}$ и $\overline{S_2^2}$ — средние квадратов смещений иона в растворе за время t (отрезок времени $t \gg \tau$), обусловленных, соответственно, скачками отдельного иона и иона вместе с сольватной оболочкой, то, принимая $\overline{l_1} = \overline{l_2}$ ($\overline{l_1}$ и $\overline{l_2}$ — средние длины, на ко-

торые совершаются те и другие скачки) [6], легко показать, что

$$\frac{\overline{S_2^2}}{\overline{S_1^2}} = \frac{n_2}{n_1} = \alpha\, e^{\Delta E/RT},$$

n_1 и n_2 — средние числа скачков за время t, соответственно, отдельного иона и иона вместе с сольватной оболочкой.

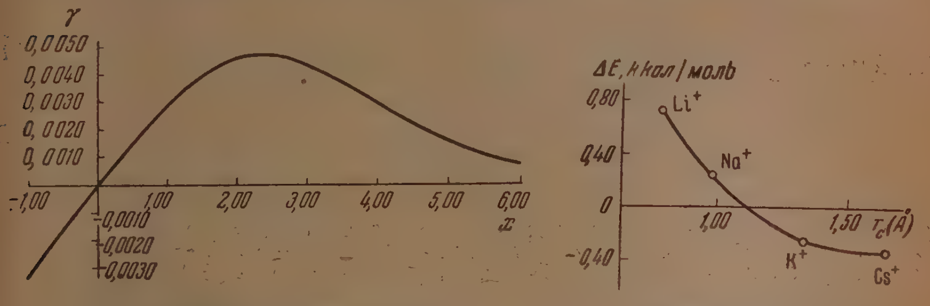


Рис. 2. Кривая $\gamma(x)$ при $\alpha = 0{,}0655$

Рис. 3. Кривая $\Delta E\,(r_c)$ для однозарядных катионов

С величиной ΔE непосредственно связано среднее время τ_i' пребывания иона в одном положении равновесия в структуре раствора (в одной ячейке):

$$\tau_i' = Be^{(E+\Delta E)/RT},$$

τ_i' — среднее время между двумя последовательными скачками иона без сольватной оболочки. Поскольку именно с такими скачками связан обмен ближайших к иону молекул воды, среднее время пребывания молекул воды в положениях равновесия вблизи ионов (τ_i) естественно принять равным τ_i' *. Однако вопрос о соотношении τ_i' и τ_i заслуживает специального рассмотрения.

ВЫВОДЫ

1. Ближняя гидратация ионов в разбавленных водных растворах рассмотрена на основе представления об активированных скачках ионов и молекул воды раствора. Наряду со скачками отдельных ионов учитываются скачки ионов вместе с сольватной оболочкой. Получено уравнение, связывающее температурный коэффициент подвижности иона с энергией активации скачка отдельного иона (скачка иона без сольватной оболочки).

2. Обмен молекул воды, составляющих ближайшее окружение ионов в растворах, происходит с весьма большой частотой. Ряду ионов свойственна отрицательная гидратация. Граница между гидратирующимися и негидратирующимися однозарядными ионами хорошо согласуется с найденной ранее.

3. Учет активированных скачков ионов вместе с сольватной оболочкой показывает, что зависимость температурного коэффициента подвижности ионов от энергии активации скачка отдельного иона проходит

* При этом должна быть введена поправка на различие молекулярного веса воды и атомного веса иона, которое приводит к различию частот колебаний этих частиц около временных положений равновесия в структуре раствора.

через максимум. С этим и связано сравнительно небольшое значение температурного коэффициента подвижности иона Mg^{2+}.

Академия наук СССР
Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова

Поступила
10. III. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Wirtz, Zs. Naturforschung, 3a, 672, 1948.
2. M. J. Polissar, Journ. Chem. Phys., 6, 833, 1938.
3. О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР ОХН, № 2, 242, 1953.
4. E. Darmois, Journ. de phys., 2, 2, 1941.
5. О. Я. Самойлов, ДАН, 77, 633, 1951.
6. О. Я. Самойлов, ДАН, 101, 125, 1955.
7. О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР ОХН, № 4, 627, 1952.
8. А. Ф. Капустинский и О. Я. Самойлов, Журн. физ. химии, 26, 918, 1952.
9. S. Morgan, B. E. Warren, Journ. Chem. Phys., 6, 666, 1938.
10. А. Ф. Капустинский, С. И. Дракин, Б. М. Якушевский, Журн. физ. химии, 27, 433, 1953.
11. L. F. Epstein, M. D. Powers, Journ. Phys. Chem., 57, 336, 1953.
12. К. П. Мищенко, А. М. Сухотин, Журн. физ. химии, 27, 26, 1953.
13. J. H. Wang, Journ. Phys. Chem., 58, 686, 1954.
14. О. Я. Самойлов, ДАН, 95, 587, 1954.
15. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, Госхимиздат, 1951, стр. 352.
16. А. Ф. Капустинский, Журн. общ. химии, 12, 186, 1942.
17. Д. И. Менделеев, Исследование водных растворов по удельному весу, СПб, 1887, стр. XII; Избранные сочинения, Л., т. 3, 1934, стр. XI.
18. И. И. Липилина, О. Я. Самойлов, ДАН, 98, 99, 1954.
19. О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР ОХН, № 3, 572, 1955.
20. J. H. Wang, C. V. Robinson. Ii. S. Edelman, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 466, 1953.
21. О. Я. Самойлов, ДАН, 91, 319, 1953.

ТЕОРИЯ ДИНАМИКИ ИОННОГО ОБМЕНА

1. ДИНАМИКА И КИНЕТИКА ИОННОГО ОБМЕНА ПРИ РЕЖИМЕ ПАРАЛЛЕЛЬНОГО ПЕРЕНОСА

О. М. Тодес и В. В. Рачинский

Теория динамики сорбции является теоретической основой современной хроматографии. В разработке этой теории существуют два подхода. В одном из них процесс динамической сорбции веществ рассматривается как непрерывный, и в связи с этим соответствующие расчеты строятся на решении дифференциальных уравнений [1—13]. Другой подход основан на представлении о прерывистости процесса динамической сорбции, и в связи с этой физической предпосылкой для расчетов используются методы исчисления конечных разностей [14—21].

Методы решения дифференциальных уравнений баланса дают возможность провести теоретический анализ динамики сорбции на той стадии процесса, когда уже произошло насыщение самого верхнего слоя сорбционной колонки. Такая задача была, например, рассмотрена одним из нас совместно с Я. М. Биксоном [10—12] для случая динамики молекулярной сорбции. В данной работе будет показано, что аналогичный метод может быть применен и при решении задач динамики ионного обмена.

Одним из основных законов процесса ионообменной сорбции является закон эквивалентности, согласно которому участвующие в обмене ионы обмениваются в эквивалентных количествах. Рассмотрим выражение этого закона для динамических условий ионного обмена.

Пусть имеется колонка ионообменного сорбента, и в колонку поступает с постоянной скоростью раствор смеси ионов (рис. 1).

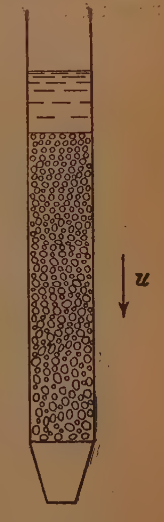


Рис. 1

Введем следующие обозначения: x — расстояние от начала колонки в сантиметрах; j — число ионов-компонентов, участвующих в обмене; n_i — количество i-го иона в растворе на единицу длины сорбционной колонки в мг-экв/см; N_i — количество i-го иона в сорбенте на единицу длины сорбционной колонки в мг-экв/см; V — объем введенного в колонку раствора в миллилитрах; t — время в минутах; $\dot{V} = V/t$ — скорость поступления раствора в колонку в мл/мин.; Q — среднее свободное сечение колонки в см²; $u = \dot{V}/Q$ — линейная скорость потока раствора в колонке в см/мин.; N_0 — линейная емкость поглощения сорбента в мг-экв/см.

Для каждого компонента соблюдается закон сохранения вещества. Если предположить, что никакие другие процессы, кроме сорбции и переноса массы потоком, не происходят, то соответствующая система уравнений баланса может быть представлена в следующем виде:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + u\frac{\partial n_i}{\partial x} + \frac{\partial N_i}{\partial t} = 0, \quad 1 \leqslant i \leqslant j. \qquad (1)$$

Условие эквивалентности ионного обмена гласит:

$$\sum_{i=1}^{j} N_i = N_0. \tag{2}$$

Распределение ионов между сорбентом и раствором может быть рассчитано, если, кроме системы (1) и соотношения (2), известны уравнения кинетики ионного обмена:

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = f(n_1, n_2, \ldots, n_j;\ N_1,\ N_2, \ldots, N_j). \tag{3}$$

На эти уравнения в силу условия эквивалентности (2) наложено следующее ограничение:

$$\sum_{i=1}^{j} \frac{\partial N_i}{\partial t} = 0. \tag{4}$$

Суммируя систему (1) по всем i и принимая во внимание (4), получим

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\sum_{i=1}^{j} n_i\right) + u\frac{\partial}{\partial x}\left(\sum_{i=1}^{j} n_i\right) = 0. \tag{5}$$

Решая уравнение (5), получим следующее выражение для характеристики эквивалентности ионного обмена в динамических условиях:

$$\sum_{i=1}^{j} n_i = F(x - ut). \tag{6}$$

Физический смысл этого решения заключается в том, что при эквивалентном обмене ионов сумма их концентраций в движущейся жидкости остается неизменной в каждом бесконечно малом объеме жидкости, передвигающемся вместе с потоком с постоянной скоростью u.

Как известно [8], в условиях равновесной сорбции скорость движения точки заданной концентрации определяется следующим уравнением:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_n = \frac{u}{1 + f'(n)}, \tag{7}$$

где $f'(n)$ — первая производная от уравнения изотермы по концентрации, т. е. $f'(n) = \frac{\partial}{\partial n}[f(n)]$. Это уравнение показывает, что характер деформации фронта сорбируемого вещества будет зависеть от вида изотермы.

Рассмотрим уравнение изотермы ионного обмена для одновалентных ионов:

$$\frac{N_1}{N_2} = k_{12}\frac{n_1}{n_2}, \tag{8}$$

где k_{12} — константа обмена.

Принимая во внимание, что согласно условиям (2) и (6)

$$N_1 + N_2 = N_0, \quad n_1 + n_2 = n_0, \tag{9}$$

где n_0 — суммарная концентрация обменивающихся ионов, получим уравнение изотермы ионного обмена в следующем виде:

$$N_2 = \frac{an_2}{1 + bn_2}, \tag{10}$$

где $a = N_0/k_{12}n_0$, $b = (1 - k_{12})/k_{12}n_0$.

Рассмотрим три частных случая (рис. 2):

1) $k_{12} < 1$. В этом случае будем иметь выпуклую изотерму ленгмюровского типа

$$N_2 = \frac{N_0 n_2}{k_{12} n_0 + (1 - k_{12}) n_2}. \tag{11}$$

2) $k_{12} = 1$. При этом условии изотерма будет линейной

$$N_2 = (N_0 / n_0) n_2. \tag{12}$$

3) $k_{12} > 1$. В этом случае изотерма будет иметь вогнутую форму:

$$N_2 = \frac{N_0 n_2}{k_{12} n_0 - (k_{12} - 1) n}. \tag{13}$$

В соответствии с (7) при $k_{12} < 1$ должно происходить постепенное сжатие фронта. Однако вследствие действия кинетического фактора, стремящегося размыть фронт, на некоторой стадии процесса должна произойти стабилизация фронта, и его дальнейшее передвижение будет происходить с постоянной скоростью. При $k_{12} = 1$ все точки фронта в равновесных условиях должны двигаться с одинаковой постоянной скоростью. Поэтому кинетический фактор будет беспрепятственно, хотя и сравнительно медленно ($\sim\sqrt{t}$, см. [9]), размывать фронт. При $k_{12} > 1$ в равновесных условиях должно происходить, согласно (7), размывание фронта. Кинетический фактор, действующий в том же направлении, еще больше будет усугублять этот процесс размывания фронта.

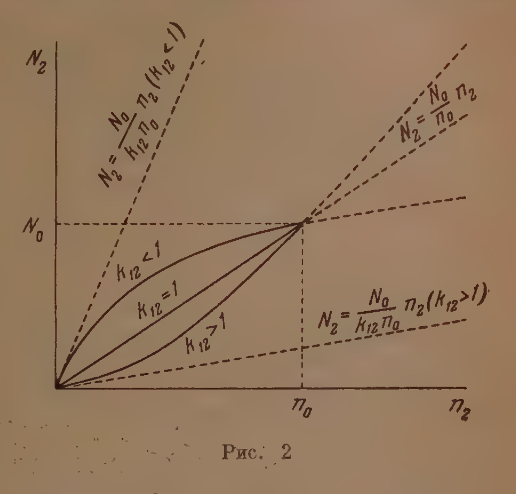


Рис. 2

Таким образом величина константы обмена оказывает решающее влияние на процесс динамики сорбции. Лишь при константах обмена, меньших единицы, можно ожидать образования стационарного фронта и соблюдения закона Н. А. Шилова о параллельном переносе фронта [22].

Рассмотрим вопрос о движении и форме стационарного фронта подробнее. Пусть имеется колонка ионообменного сорбента, насыщенного первым ионом ($N_1 = N_0$), поры которой заполнены чистым растворителем (водой), и в колонку вводится раствор второго иона, способного вступать в обмен с ионом сорбента, причем константа обмена $k_{12} < 1$. Через некоторое время должно произойти насыщение верхнего слоя колонки сорбируемым ионом и стабилизация формы фронта этого иона. В дальнейшем фронт введенного в колонку иона будет перемещаться вдоль колонки с некоторой постоянной скоростью v. Будем искать эту скорость движения фронта. Для этого воспользуемся подстановкой:

$$\xi = x - vt, \tag{14}$$

при помощи которой уравнение баланса в частных производных (1) можно привести к обыкновенному дифференциальному уравнению:

$$(u - v)\frac{dn}{d\xi} - v\frac{dN}{d\xi} = 0. \tag{15}$$

Здесь индекс 2, нумерующий вытесняющий ион, опущен. Интегрируя (15), получим

$$(u - v)\,n - vN = \text{const}. \tag{16}$$

Естественно, что впереди фронта $n = 0$ и $N = 0$, а сзади фронта в зоне насыщения сорбционной емкости сорбента $n = n_0$ и $N = N_0$. Итак, на уравнение (16) накладываются два граничных условия:

1) При $\xi \to +\infty$ (перед фронтом волны) $n = 0$ и $N = 0$; следовательно, $\text{const} = 0$, и в результате имеем

$$v = u\frac{n}{n + N}. \tag{17}$$

2) При $\xi \to -\infty$ (сзади фронта волны) $n = n_0$ и $N = N_0$; следовательно, $(u - v)\,n_0 = vN_0$, откуда получаем

$$v = u\frac{n_0}{n_0 + N_0} < u. \tag{18}$$

Таким образом мы нашли искомую скорость движения фронта волны вытеснения. Из (18) видно, что эта скорость меньше скорости движения потока жидкости в колонке. Из (17) и (18) следует также, что внутри фронта распределение иона между сорбентом и раствором должно подчиняться условию:

$$n / N = n_0 / N_0 = \text{const}. \tag{19}$$

Величина отношения n_0 / N_0 есть не что иное, как величина ионного отношения, введенная для характеристики динамики ионного обмена Е. Н. Гапоном и Т. Б. Гапон [17, 18]. В дальнейшем ионное отношение будем обозначать через h.

Условие (19) показывает, что кривые распределения иона в растворе и в сорбенте внутри стационарного фронта должны быть подобны.

Воспользовавшись введенными обозначениями, формулу скорости фронта (18) напишем в несколько ином виде:

$$\frac{x}{V} = \frac{1}{Q}\frac{h}{1 + h}. \tag{20}$$

Эта формула показывает, что скорость движения стационарного фронта, выражаемая отношением x / V, зависит только от двух величин — от площади свободного сечения колонки и величины ионного отношения.

Для определения ширины фронта сорбционной волны необходимо знать закон кинетики сорбции. Как указывается в литературе [9,11, 12, 16, 23, 24], решающим фактором, определяющим кинетику сорбции, является процесс диффузии. Можно показать, что при диффузионной кинетике движущей силой кинетики сорбции будет разность между концентрацией иона в растворе и той его концентрацией, которая должна бы быть при данной концентрации иона в сорбенте в равновесных условиях. На этом основании будем предполагать, что закон кинетики ионного обмена может быть выражен следующим уравнением:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \beta\,(n_{\text{фр}} - n_{\text{равн}}), \tag{21}$$

где β — константа скорости диффузии, $n_{\text{фр}} = (n_0 / N_0)\,N$ [согласно условию (19)] и $n_{\text{равн}} = \frac{kn_0N}{N_0 - (1 - k)\,N}$ [согласно изотерме (11)]. Индекс 12 при константе обмена опущен.

Используя подстановку (14), уравнение кинетики (21) приведем к следующему виду:

$$\frac{dN}{d\xi} = -\frac{\beta(1-k)n_0}{vN_0}\frac{N(N_0-N)}{N_0-(1-k)N}. \tag{22}$$

Обозначив

$$\frac{vn_0}{\beta n_0(1-k)} = L \tag{23}$$

и вводя безразмерные переменные

$$\frac{\xi}{L} = \frac{x-vt}{L} = z; \quad \frac{N}{N_0} = \frac{n}{n_0} = \frac{n+N}{n_0+N_0} = y, \tag{24}$$

получим

$$\frac{dy}{dz} = -\frac{y(1-y)}{1-(1-k)y}. \tag{25}$$

Интегрирование этого уравнения дает следующий закон распределения иона во фронте:

$$\frac{y}{(1-y)^k} = e^{z_0-z}. \tag{26}$$

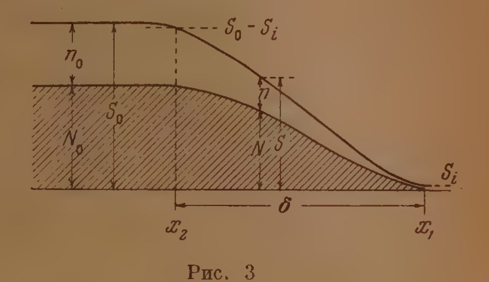


Рис. 3

Постоянная интегрирования z_0 здесь несущественна, так как она просто привязывает начало отсчета движущейся системы координат в установившемся фронте к какой-то его точке с определенным значением y.

На основании (24) и (26) имеем

$$x - vt = Lz = Lz_0 - L\ln\frac{y}{(1-y)^k} =$$

$$= Lz_0 - L\ln\frac{\dfrac{n+N}{n_0+N_0}}{\left(1-\dfrac{n+N}{n_0+N_0}\right)^k}. \tag{27}$$

Будем обозначать: $n+N=S$ и $n_0+N_0=S_0$. Определим ширину фронта $\delta = x_1 - x_2$ как расстояние между точкой с суммарной концентрацией иона в растворе и в сорбенте S_i, являющейся пределом чувствительности метода определения концентрации, и суммарной концентрацией $S_0 - S_i$ (рис. 3).

Тогда, как это легко вычислить,

$$\delta = \frac{vN_0(1+k)}{\beta n_0(1-k)}\ln\frac{S_0-S_i}{S_i} \tag{28}$$

или, учитывая (18), окончательно получим

$$\delta = \frac{1+k}{1-k}\,\frac{1}{1+h}\,\frac{u}{\beta}\ln\frac{S_0-S_i}{S_i}. \tag{29}$$

Полученная формула (29), определяющая ширину стационарного фронта при $k<1$, показывает зависимость ширины фронта от всех констант статики, кинетики и динамики сорбции: константы обмена, константы скорости сорбции, скорости потока, ионного отношения, а также от

чувствительности метода определения концентрации иона в сорбционной колонке.

Из этой формулы вытекают следующие следствия:

1) Чем больше скорость сорбции данного иона, тем более узкий фронт должен получиться: в пределе при $\beta \to \infty$ соответственно $\delta \to 0$.

2) Действительно, образование стационарного фронта возможно только при $k < 1$, так как при $k = 1$ получается $\delta \to \infty$.

3) Чем больше величина ионного отношения, тем меньше ширина фронта.

4) Ширина фронта при прочих равных условиях должна увеличиваться пропорционально скорости потока.

5) Так как $\ln \frac{S_0 - S_i}{S_i}$ изменяется с изменением индицируемой концентрации медленно (логарифмически), то зависимость ширины фронта от точности измерения концентрации несущественна.

Представляет интерес сравнение полученных теоретических результатов с экспериментальными данными. Для этой цели мы используем новые результаты исследований динамики ионного обмена, выполненных одним из нас, с применением радиохроматографического метода [25—27].

Опыты проводились на колонках катионообменной смолы КУ-2.

Способ приготовления колонок заключался в следующем:

Предварительно за сутки до опыта брали навески 1—2 г воздушно-сухой смолы КУ-2 фракции 0,22—0,25 мм и всыпали их в пробирки. Каждую порцию смолы заливали 10 мл 1 N раствора электролита, содержащего тот катион, которым предполагалось произвести насыщение данной порции смолы. Так, например, для получения Н-обменной КУ-2 смола заливалась 1 N раствором HCl. После взбалтывания содержимого пробирок, замоченные смолы оставлялись на сутки для насыщения и набухания. Через сутки набухшие смолы в суспендированном виде загружались в стеклянные трубки для хроматографии длиной 25 см и диаметром 5,5 мм.

Путем легкого и частого постукивания стеклянной палочкой получали достаточно равномерно уплотненный слой сорбента без пузырьков воздуха. Фильтрация жидкости происходила без отсасывания, а лишь под действием силы тяжести. Благодаря тому, что диаметр колонки был небольшой, жидкость довольно прочно удерживалась в порах колонки после окончания фильтрации, и осушения верхних слоев сорбента практически не происходило в течение примерно часа. Для полного насыщения колонки сорбента необходимым катионом через каждую колонку пропускали по 10 мл 1 N растворов соответствующих электролитов. Затем колонки промывали 20 мл воды для удаления из пор колонок растворов электролитов.

Далее для опытов приготовляли растворы хлористых солей, содержащих меченые радиоактивными изотопами катионы. Радиоактивный раствор вливали в каждую колонку отдельными порциями. После того как каждая порция раствора полностью вошла в колонку сорбента, при помощи счетной установки производили радиометрическое исследование распределения меченого катиона вдоль колонки.

Измерения производили на установке типа $Б$ со счетной трубкой Б-2М. Пучок β- и γ-лучей, исходящий из отдельных участков колонки, надлежащим образом диафрагмировался при помощи свинцовой защиты. Измеряли среднюю активность каждого полусантиметрового слоя колонки. После наведения всех необходимых при радиометрических измерениях поправок, по полученным данным вычерчивали кривые распределения меченого иона вдоль колонки.

Заметим, что при данной постановке радиометрического исследования распределения меченого иона вдоль колонки на разных стадиях динамики сорбции мы получаем, так сказать, суммарные кривые распределения без выяснения того, какая часть иона сорбирована и какая часть находится в порах в растворе.

Однако, после того как опыт закончен, колонку можно промыть водой. После промывания колонки в ней останется ион только в сорбированном состоянии, а поры будут заполнены растворителем (водой). Если константа обмена $k_{12} < 1$, то при достаточном количестве влитого в колонку раствора в верхних ее слоях должно произойти насыщение сорбента новым ионом. Сравнивая содержание меченого иона до и после промывания, легко рассчитать величину ионного отношения [25—26]. Как это видно из теоретической части работы, величина ионного отношения является важной константой, характеризующей динамику ионного обмена.

Приводим данные одного из опытов исследования динамики обмена натрия на колонке Н-обменной КУ-2.

Для опыта был приготовлен раствор хлористого натрия с концентрацией 5 мг/мл. В качестве радиоактивного индикатора использовали изотоп Na^{24}. Раствор вливали в колонку отдельными порциями по 1 мл. Константа ионного обмена для системы $H^+ \rightleftarrows Na^+$ была определена в независимом опыте в статических условиях также с применением меченого натрия. Для рассматриваемой системы константа обмена оказалась равной 0,7. Средняя линейная скорость раствора над слоем сорбента определялась по движению мениска раствора. В данном опыте она была равна 2,5 см/мин. Была определена также величина ионного отношения. Для смолы КУ-2 при выбранной концентрации натрия эта величина оказалась равной 0,08.

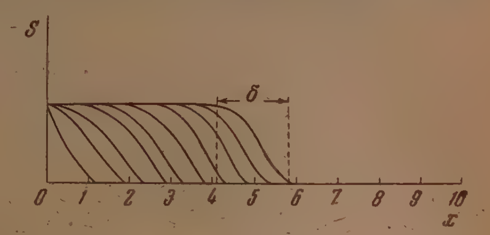


Рис. 4. Динамические кривые распределения меченого иона натрия в колонке Н-обменной КУ-2

Кривые распределения меченого натрия на разных стадиях ионного обмена в колонке Н-обменной КУ-2 представлены на рис. 4. Эти динамические кривые показывают, что действительно при $k_{12} < 1$ на некоторой стадии процесса примерно начиная с $V = 2$ мл образуется стационарный фронт, передвигающийся далее вдоль колонки параллельно самому себе.

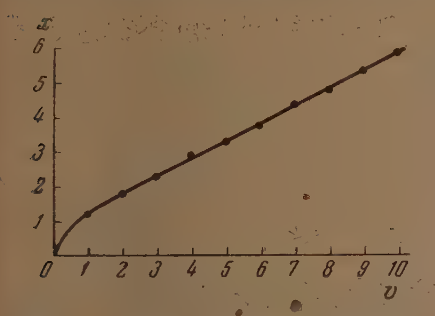


Рис. 5. График движения переднего края фронта меченого иона натрия в колонке Н-обменной КУ-2

На рис. 5 представлен график движения $x = f(V)$ переднего края фронта иона меченого натрия в колонке Н-обменной КУ-2. Подсчитанная на основании этого графика скорость движения стационарного фронта равна $\sim 0{,}5$ см/мл.

Скорость движения стационарного фронта может быть определена теоретическим путем по формуле (20). Для этого нужно знать величину ионного отношения и среднее свободное сечение колонки. Величина ионного отношения для данного опыта уже указывалась — она равна 0,08.

Для определения свободного сечения колонки мы предположили, что для таких набухающих гидрофильных высокомолекулярных сорбентов, какими являются синтетические смолы, объем пор колонки, определяющий среднее свободное сечение фильтрации раствора, складывается не только из наличия пространств между зернами сорбента, но также из наличия внутренних пор зерен сорбента. Иначе говоря, раствор должен фильтроваться также и сквозь зерна сорбента. Исходя из этой предпосылки, объем пор колонки был определен как разность между полным объемом колонки сорбента и истинным объемом сорбента. Приводим полный расчет.

Вес сухого сорбента, взятого для опыта, равен 2 г. В набухшем состоянии сорбент в колонке занял объем 4,24 мл при высоте слоя в 18 см. Истинный удельный вес смолы КУ-2 равен 1,33 г/мл. Поэтому истинный объем взятой смолы равен $2/1{,}33 = 1{,}5$ мл. Объем пор колонки равен $4{,}24 - 1{,}50 = 2{,}74$ мл. Искомое свободное сечение колонки $Q = 2{,}74/18 = 0{,}15$ см².

Подсчитаем теперь скорость движения стационарного фронта по формуле (20)

$$\frac{x}{v} = \frac{1}{Q}\,\frac{h}{1+h} = \frac{0{,}08}{0{,}15\,(1+0{,}08)} = 0{,}49 \text{ см/мл}.$$

Таким образом можно считать, что наше предположение о механизме фильтрации раствора сквозь колонку синтетической ионообменной смолы оказалось правильным. При этом предположении получается полное совпадение теоретической и экспериментальной скорости движения стационарного фронта.

Большой интерес представляет экспериментальная оценка величины коэффициента скорости сорбции β и динамического коэффициента u/β. Для определения этих коэффициентов воспользуемся формулой (29). Необходимые для расчета данные таковы: $k = 0{,}7$; $h = 0{,}08$; $u = 4{,}0$ см/мин; $\delta = 1{,}7$ см; $S_i/S_0 = 0{,}05$. Сперва рассчитаем динамический коэффициент u/β. Имеем

$$\frac{u}{\beta} = \frac{1-k}{1+k}(1+h)\,\delta\,\frac{1}{\ln\frac{S_0-S_i}{S_i}} = \frac{1-0{,}7}{1+0{,}7}(1+0{,}08)\,1{,}7\,\frac{1}{\ln 19} = 0{,}11 \text{ см}. \quad (30)$$

Теперь получим интересующую нас величину коэффициента скорости сорбции:

$$\beta = \frac{4.0}{0{,}11\cdot 60} = 0{,}61 \text{ сек}^{-1}.$$

Аналогичный результат получился и в других опытах. Так, например, при исследовании динамики обмена меченого иона калия (применялся изотоп K^{42}) на колонке Н-обменной КУ-2 были получены следующие исходные данные: $k = 0{,}5$; $h = 0{,}018$; $u = 4{,}0$ см/мин; $\delta = 1$ см; $S_i/S_0 = 0{,}05$. Подсчитанные по этим данным u/β и β получились равными 0,11 см и 0,61 сек$^{-1}$ соответственно. В опыте с меченым рубидием (применялся изотоп Rb^{86}) исходные данные были таковы: $k = 0{,}4$; $h = 0{,}018$; $u = 4{,}0$ см/мин; $\delta = 0{,}7$ см; $S_i/S_0 = 0{,}05$. Получены следующие значения: $u/\beta = 0{,}10$ см $\beta = 0{,}67$ сек.$^{-1}$. Таким образом величина коэффициента скорости сорбции при ионном обмене на катионообменной смоле КУ-2 имеет порядок 0,6—0,7 сек$^{-1}$. Представляет интерес обсудить полученное значение коэффициента скорости сорбции.

Приведем теоретическую оценку коэффициентов скорости внешней и внутренней диффузии ионов при сорбции в условиях наших опытов. Согласно Я. М. Биксону [12], коэффициент скорости внешней диффузии может быть приближенно оценен для диффузии в жидкостях в ламинарной области ($Re \leqslant 10$) по следующей формуле:

$$\beta^* = 68{,}2\cdot B\,\frac{\Delta}{\delta}\,\frac{D}{d^2}, \quad (31)$$

где B — множитель, зависящий от порозности колонки, Δ — гравиметрический удельный вес, δ — кажущийся удельный вес, D — коффициент диффузии, d — диаметр частиц сорбента. Величина множителя B может быть определена по графику, приведенному в работе Я. М. Биксона [12]. Порозность колонки равна примерно 33%. Поэтому значение множителя B, определяемое по графику, равно примерно 0,3. Удельные веса $\Delta = 0{,}47$ г/мл и $\delta = 0{,}70$ г/мл. Коэффициент диффузии примем по порядку величины равным 10^{-5} см^2/сек. Если предположить, что процесс внешней диффузии совершается по направлению к внешней поверхности зерен смолы, то величина диаметра частиц сорбента должна быть равна среднему диаметру набухших зерен смолы. В наших опытах этот диаметр равен примерно 0,03 см.

Подставляя все принятые величины в формулу (31), получим

$$\beta^* = \frac{68{,}2\cdot 0{,}3\cdot 0{,}47\cdot 10^{-5}}{0{,}7\cdot 9\cdot 10^{-4}} = 0{,}15 \text{ сек}^{-1}.$$

Для оценки константы скорости внутренней диффузии можно использовать соотношение, полученное М. М. Дубининым и К. В. Чмутовым [24] и видоизмененное Я. М. Биксоном [12]:

$$\beta^{**} = 2\pi^2 \frac{\rho - \delta}{\rho} \frac{D}{d^2}, \tag{32}$$

где ρ — истинный удельный вес, δ — кажущийся удельный вес, D — коэффициент диффузии ионов в жидкости, d — диаметр зерен сорбента. Предположим, как это обычно делается, что процесс внутренней диффузии совершается от внешней поверхности зерна сорбента в глубь зерна. Тогда опять мы примем, что диаметр зерна $d = 0{,}03$ см. Для других величин примем следующие значения: $\rho = 1{,}33$ г/мл, $\delta = 0{,}7$ г/мл; $D = 10^{-5}$ см²/сек. Тогда получим

$$\beta^{**} = \frac{2 \cdot 3{,}14^2 (1{,}33 - 0{,}7) \cdot 10^{-5}}{1{,}33 \cdot 9 \cdot 10^{-4}} = 0{,}10 \text{ сек}^{-2}.$$

Определение константы скорости диффузии из сорбционных опытов приводит к определению некоторой эффективной константы скорости β, зависящей от констант скорости внешней и внутренней диффузии. Связь между этими константами выражается следующим соотношением:

$$\frac{1}{\beta} = \frac{1}{\beta^*} + \frac{1}{\beta^{**}}. \tag{33}$$

Согласно этой формуле этот эффективный коэффициент при соблюдении принятых предположений о механизме сорбционного процесса должен был бы быть равен

$$\beta = \frac{\beta^* \beta^{**}}{\beta^* + \beta^{**}} = \frac{0{,}15 \cdot 0{,}1}{0{,}15 + 0{,}1} = 0{,}06 \text{ сек.}^{-1}.$$

Однако экспериментальное значение константы сорбции (0,6—0,7 сек.$^{-1}$) почти на порядок больше этой величины. Это указывает на то, что на ионообменных смолах имеет место несколько иной механизм кинетики сорбции, чем на таких пористых сорбентах, как, например, углях и силикагелях. Об этом говорят также указанные выше данные о величине среднего свободного сечения колонки. Остается предположить, что ионы вместе с фильтрующимся растворителем проходят в потоке сквозь зерна сорбента, и путь их диффузии из потока к месту сорбции значительно меньше диаметра зерна d, входящего в формулы (31) и (32).

Вполне возможно, что именно этот механизм сорбционного процесса, обусловленный спецификой структуры синтетических смол, обеспечивает такие высокие значения константы сорбции, которые мы получили в эксперименте.

ВЫВОДЫ

1. На основе решения дифференциальных уравнений баланса дан теоретический анализ динамики и кинетики ионного обмена при константе обмена $k_{12} < 1$.

2. Показано, что при $k_{12} < 1$ образуется стационарный фронт, скорость движения которого определяется формулой (20).

3. Дан вывод формулы ширины стационарного фронта при $k_{12} < 1$ (29).

4. При помощи радиохроматографического метода проведена экспериментальная проверка теоретических результатов. Исследована динамика и кинетика сорбции ионов Na^+, K^+ и Rb^+ на Н-обменной смоле КУ-2.

5. Дана экспериментальная оценка константы скорости сорбции ука-

занных ионов на смоле КУ-2. Константа скорости сорбции β имеет порядок 0,6—0,7 сек.$^{-1}$.

6. На основе полученных экспериментальных данных сделано предположение о возможности фильтрации ионов вместе с потоком растворителя сквозь зерна набухающей смолы.

Сельскохозяйственная академия
им. К. А. Тимирязева
Москва

Поступила
11.III. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. J. N. Wilson, Journ. Amer. Chem. Soc., **62**, 1583, 1940.
2. D. De Vault, Journ. Amer. Chem. Soc, **65**, 532, 1943.
3. J. Weiss, Journ. Chem. Soc., **145**, 297, 1943.
4. A. C. Offord, J. Weiss, Nature, **155**, 725, 1945.
5. E. Glückauf, Proc. Roy. Soc., **156**, 205, 1945.
6. I. E. Walter, Journ. Chem. Phys., **13**, 229, 332, 1945.
7. E. Glückauf, Proc. Roy. Soc., **186**, 35, 1946.
8. «Хроматография», Сборник статей № 1, ИИЛ, 1949, см. статью Г. Томаса.
9. А. А. Жуховицкий, Я. Л. Забежинский, А. Н. Тихонов, Журн. физ. химии, **19**, 253, 1945; **20**, 1113, 1946; **23**, 192, 1949.
10. О. М. Тодес, Журн. прикл. химии, **18**, 591, 1945.
11. О. М. Тодес, Я. М. Биксон, ДАН, **75**, 727, 1950.
12. Я. М. Биксон, Диссертация, М. Ин-т физ. химии, 1950.
13. С. Е. Бреслер, ДАН, **90**, 205, 1953; **97**, 699, 1954.
14. A. J. P. Martin, R. L. M. Synge, Biochem. Journ., **35**, 1358, 1941.
15. S. W. Mayer, E. R. Tompkins, Journ. Amer. Chem. Soc., **69**, 2866, 1947.
16. «Ионный обмен», Сборник статей, ИИЛ, 1951, см. статью Дж. Шуберта.
17. Е. Н. Гапон, Т. Б. Гапон, Журн. прикл. химии, **21**, 937, 1948.
18. Е. Н. Гапон, Т. Б. Гапон, Журн. физ. химии, **22**, 859, 1948; **22**, 979, 1948.
19. В. В. Рачинский, ДАН, 88, 701, 883, 1953.
20. В. В. Рачинский, Изв. ТСХА, 2(3), 193, 1953.
21. В. В. Рачинский, Журн. прикл. химии, **27**, 831, 1954.
22. Н. А. Шилов, Л. К. Лепинь, С. А. Вознесенский, Журн. Русск. хим. об-ва, **61**, 1107, 1929.
23. «Хроматографический метод разделения ионов», Сборник статей, ИИЛ, 1949.
24. М. М. Дубинин, К. В. Чмутов, Физико-химические основы противогазового дела, Изд-во ВАХЗ, Москва, 1939.
25. Д. Д. Иваненко, В. В. Рачинский, Т. Б. Гапон и Е. Н. Гапон, ДАН, **60**, 1189, 1948.
26. Е. Н. Гапон, Д. Д. Иваненко, В. В. Рачинский, ДАН, **95**, 567, 1954.
27. В. В. Рачинский, Изв. ТСХА, 2(6), 219, 1954.

СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

V. О ВЛИЯНИИ ЦИНКА, АЛЮМИНИЯ, КАДМИЯ, МАРГАНЦА И ВИСМУТА НА СВОЙСТВА ЖИДКОГО И ТВЕРДОГО ОЛОВА

Н. Л. Покровский и М. Саидов

Уже сравнительно давно было высказано предположение [1, 2] о том, что должна существовать связь между поверхностными свойствами растворов на границе жидкость — пар и на границе жидкость — твердый кристалл. Впервые она была экспериментально установлена В. К. Семенченко и Л. П. Шихобаловой на солях [3]. Они выяснили, что активные примеси (неорганические соли, содержавшие в качестве катиона натрий или калий), понижая поверхностное натяжение солевого расплава, оказывали заметное влияние на величину дисперсности при его кристаллизации. Для металлов подобные результаты были получены Н. Л. Покровским и Н. Д. Галаниной при исследовании системы олово — натрий [4]. Интересные результаты, с этой точки зрения, были получены В. И. Даниловым и Д. С. Каменецкой [5], которые, изучая влияние малых добавок калия на зарождение центров кристаллизации в переохлажденной ртути, вычислили поверхностное натяжение на границе жидкая — твердая ртуть; при этом было установлено, что оно резко падает с добавкой калия. Точно так же ведет себя калий, по нашим данным [6], на границе жидкая ртуть — вакуум (рис. 1).

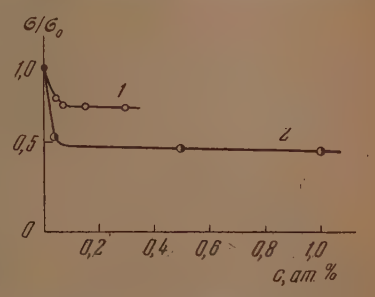


Рис. 1. *1* — Концентрационная зависимость (σ/σ_0) жидкость — вакуум для ртути с добавками калия по данным Семенченко и Покровского, *2* — концентрационная зависимость (σ/σ_0) кристалл — жидкость по данным Данилова и Каменецкой

Из представлений, развиваемых В. К. Семенченко [1, 2], следует, что такого рода связи должны существовать не только при переходе из жидкого состояния в твердое, но и при фазовых переходах, наблюдаемых в твердом состоянии. На этом основании была сделана попытка [7] установить такого рода связи на примере полиморфного превращения β-Sn ↔ α-Sn, которое в сильной степени зависит от примесей. Из литературных данных, например, известно, что примеси Bi, Sb, Pb, Cd, Ag весьма эффективно замедляют этот процесс, а примеси Zn, Al, Mn, Co, Fe его ускоряют [8—12]. Согласно правилу обобщенных моментов В. К. Семенченко [2] действие примесей первой группы следует связать с их поверхностно-активными свойствами; они проявляются в том, что ниже критической температуры 13,2° * эти примеси препятствуют образованию центров кристаллизации новой, более стабильной α-фазы. Металлы же второй группы должны способствовать образованию центров кристаллизации α-фазы и, таким образом, ускорять β → α переход.

Впервые экспериментальное подтверждение этого положения было получено в работе [7], посвященной исследованию поверхностных свойств

* Однако до сих пор во многих руководствах [13, 14], опубликованных в самое последнее время, ошибочно указывается критическая температура β → α перехода 18°.

висмута и алюминия. Выяснилось, что висмут поверхностно-активен, а алюминий инактивен на жидком олове. Соответственно этим свойствам и проявляется, как было указано, их действие на $\beta \to \alpha$ переход. В задачу настоящей работы входит дальнейшее изучение поверхностных свойств примесей (Zn, Cd, Mn), влияющих на полиморфное превращение β-Sn$\to\alpha$-Sn.

Для измерения поверхностного натяжения оловянных растворов нами был использован метод максимального давления в капле. При этом методе давление, необходимое для образования (в вакууме или газовой среде) металлических капель на горизонтальном срезе капилляра (направленного вверх), создается столбом металла, поверхностное натяжение которого исследуется. Для вычисления поверхностного натяжения пользуются формулой:



$$\sigma = 0{,}5 H r \rho g,$$

где σ — поверхностное натяжение, H — высота металлического столба, измеренная в момент отрыва капли с кончика капилляра, r — радиус капилляра, ρ — плотность жидкого металла, g — ускорение силы тяжести. То обстоятельство, что при вычислении σ необходимо учитывать плотность жидкого металла, представляет собой существенное затруднение. Особенно это касается тех случаев, когда изучается поверхностное натяжение металлических растворов в широкой области концентраций и температур. На справочную литературу в этом отношении рассчитывать не приходится, так как подобные данные в ней почти отсутствуют. Вычисление плотностей металлических растворов аналитическим путем в силу сложных зависимостей плотности от состава и температуры крайне ненадежно. Нам удалось преодолеть эту трудность, разработав конструкцию такого прибора, в котором, соблюдая определенную последовательность, можно было измерять и поверхностное натяжение, и плотность жидких металлов.

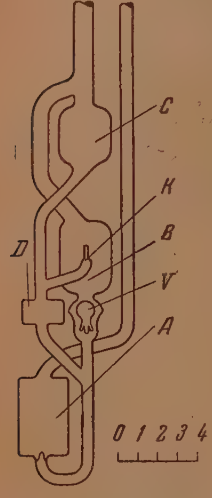


Рис. 2. Прибор для измерения поверхностного натяжения и плотности жидких металлов в вакууме

Измерение поверхностного натяжения в приборе нашей конструкции (рис. 2) проводилось следующим образом. Тщательно вымытый и высушенный прибор предварительно обезгаживался в течение 3—4 час. в вакууме при нагревании до 450—500°; при этом было обязательным применение ловушек, охлаждаемых жидким азотом. Перед измерениями, после того как в термостате устанавливалась заданная температура опыта и во всей установке достигался вакуум ($1\cdot10^{-5}$—$5\cdot10^{-6}$ мм рт. ст.), расплавленный металл, фильтруясь через капилляр, стекал в приемник A. В момент измерений в A над поверхностью жидкого металла создавалось при помощи водорода* давление, достаточное для того, чтобы поднять в приборе исследуемый металл на определенную высоту. При этом жидкий металл полностью заполнял сначала нижнюю часть прибора; затем в известный момент поплавковый клапан V закрывал входное отверстие в B, и тогда металл при своем дальнейшем подъеме заполнял трубку с капилляром K и манометрическую трубку C. Когда металл достигал кончика капилляра K, то на его срезе начинала образовываться капля металла, которая по достижении критического размера падала; именно в этот момент измерялась высота столба жидкого металла в C, что представляло собой в опыте наиболее ответственную операцию. Поправкой на капиллярную депрессию можно было пренебречь, так как диаметр C составлял не менее 25—30 мм. Расположение манометрической трубки C и капилляра K по одной вертикальной линии позволяло одному наблюдателю, с необходимой точностью, выполнять эти измерения. После того как была определена высота столба жидкого металла, приемник A соединялся с вакуумной установкой, давление выравнивалось, и весь металл полностью возвращался в A. Каждое определение поверхностного натяжения было средним из 5—7 таких отдельных измерений.

Скорость формирования капли была 8—10 мин., что исключало влияние времени на получаемые результаты и вместе с тем позволяло надежно измерять высоту столба жидкого металла в момент отрыва капли с кончика капилляра. Заметим, что в B, где происходило образование капель, и в манометрической трубке C во время опыта поддерживался вакуум порядка ($1\cdot10^{-5}$—$5\cdot10^{-6}$ мм рт. ст.)

В нашем приборе можно было проводить также измерения плотности жидких металлов. Для этой цели прибор имел цилиндрическое расширение D, расположенное

* Выбор газа зависит исключительно от исследуемого объекта, и водород в случае необходимости может быть заменен одним из инертных газов. В нашей работе применение водорода вполне оправдано, так как он не растворяется ни в твердом, ни в жидком олове вплоть до 800° [15].

по одной вертикальной оси над приемником A. Во время опыта, создавая в A при помощи водорода определенное давление, добивались, чтобы жидкий металл поднялся на высоту, соответствующую примерно середине цилиндрического расширения D; установившуюся разность уровней жидкого металла измеряли при помощи катетометра; давление водорода определяли по манометру, заполненному жидкостью с известной плотностью; из этих данных не представляло труда вычислить плотность исследуемого металла.

Точность методики. Измерения высоты столбов жидкого металла (достигавших 50—60 мм) как при определении поверхностного натяжения, так и при определении плотности, производились при помощи катетометра с точностью $\pm 0,05$ мм. Точность в определении плотности была 0,2%. Диаметры капилляров (0,5—0,6 мм), применяемых в приборах, измерялись под микроскопом с точностью 0,5%. Таким образом наибольшая ошибка в определении поверхностного натяжения была связана с измерениями диаметров капилляров. В опытах, когда пользовались приборами с различными капиллярами, точность наших измерений была около 1%; если опыты проводились в приборе с одним и тем же капилляром, то тогда ошибка не превышала 0,25%.

Приготовление металлических растворов олово — цинк, олово — кадмий, олово — марганец проводилось в вакууме ($1 \cdot 10^{-4}$—$5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.) в ампулах из стекла (рис. 3). Для получения металлических растворов с равномерной концентрацией они длительное время размешивались в ампулах, отпаянных под вакуумом; после этого ампула вместе с термостатом переворачивалась, и жидкий металл, фильтруясь через капилляр K, стекал в приемник L, который имел форму цилиндрической трубки с заданными размерами; таким образом, закристаллизовавшиеся образцы сплавов, используемых для опытов, представляли собой слитки цилиндрической формы необходимого размера.

Исходными материалами для получения сплавов служили электролитический марганец, цинк (монокристалл) и кадмий чистоты не менее 99,9%; о применявшемся олове будет сказано ниже.

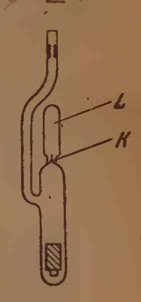


Рис. 3. Стеклянная ампула для приготовления металлических растворов в вакууме

Измерения поверхностного натяжения и плотности олова. Для опытов мы располагали обычным техническим оловом марки «02», содержавшим различные примеси (табл. 1). Однако олово не содержало тех примесей, действие которых на его поверхностное натяжение мы собирались изучать. Предварительные измерения поверхностного натяжения олова показали, что полученные результаты находятся в удовлетворительном согласии с нашими прежними данными [4, 7] и данными других авторов [16] (рис. 4). Тем не менее это нас не удовлетворило, и нами были приняты меры к очистке олова от примесей. Выбранная для этой цели методика [17] заключалась в длительном прогревании олова под вакуумом при 1000°. В результате, как показал химический анализ (табл. 1), сумма примесей, составлявшая для технического оло-

Таблица 1

Содержание примесей в техническом олове марки «02» до и после его прогревания при 1000° в течение 11 час.

Наименование примесей	Содержание примесей до прогревания олова, вес. %	Содержание примесей после прогревания олова, вес. %
Мышьяк	0,02	0,005
Свинец	0,25	0,0001
Висмут	0,05	0,0003
Сурьма	0,05	0,011
Сера	0,02	менее 0,0005
Железо	0,02	0,02
Медь	0,03	0,03
Сумма примесей	0,44 вес. %	0,0669 вес. %

ва 0,44%, уменьшилась более чем в шесть раз, составив всего лишь 0,0669% Кроме химического анализа полнота удаления примесей из олова прове рялась нами путем периодических измерений его поверхностного натя жения (рис. 4). Политерма показывает, что в результате прогревани олова его поверхностное натяжение значительно возросло и по истечени 11-часового прогрева достигло ста бильного значения; дальнейшее уве личение времени термической обра ботки олова до 18 час. не изменило в пределах ошибок опыта, его по верхностного натяжения. Это пока зывает, что наше олово содержал примеси, понижавшие его поверхно стное натяжение; повидимому, эт были, главным образом, свинец висмут, известные своей активность на жидком олове [18, 7]; при наше способе очистки, как показывает хи мический анализ (см. табл. 1), на удалось в значительной степени и удалить из олова, достигнув пр этом стабильного значения его по верхностного натяжения.

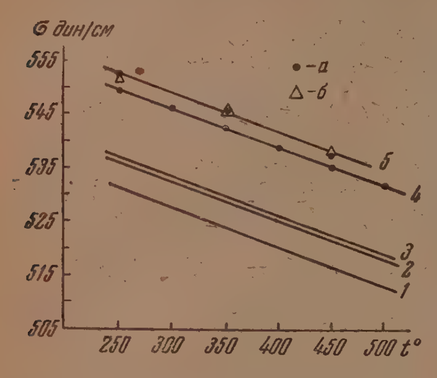


Рис. 4. Зависимость поверхностного натяжения олова от температуры по данным: *1* — Хогнеса; *2* — Покровского и Саидова; *3* — Покровского и Галаниной; *4*, *5* — по нашим данным для олова, прогретого в вакууме при 1000°: *а* — в течение 11 час., *б* — 18 час.

В результате обработки экспе риментальных данных было полу чено уравнение:

$$\sigma = 549 - 0{,}072\,(t^\circ - 250^\circ),$$

которое вполне удовлетворительно в пределах указанной точности пе редает зависимость поверхностного натяжения олова от температуры (см табл. 2 и рис. 4).

Таблица 2

Значения поверхностного натяжения очищенного олова, измеренного в приборе с одним и тем же капилляром ($r = 0{,}0278$ см)

	Поверхностное натяжение олова в дин/см по данным отдельных опытов					
	250°	300°	350°	400°	450°	500°
	549,6	546	542,2	539,0	535,4	531,6
	549,1	546,4	542,7	538,5	534,9	532,2
	549,1	546,4	542,7	538,5	535,4	532,2
	549,6	—	—	—	—	531,6
	549,6	—	—	—	—	—
Среднее	549,5	546,3	542,5	538,6	535,2	531,9

Результаты измерения плотности жидкого олова представлены на рис. зависимость плотности от температуры вплоть до 550° линейна. Полите ма *1* относится к техническому олову марки «02»; политерма *2* получен с тем же оловом, но очищенным нашим способом. Некоторое понижен плотности олова связано с удалением из него в первую очередь свин и других металлических примесей. Обработка полученных данны

привела к уравнению:

$$\rho = 6,98 - 0,00074\,(t^\circ - 250^\circ),$$

которое вполне удовлетворительно, в пределах указанной точности передает зависимость плотности жидкого олова от температуры.

Измерения поверхностного натяжения и плотности системы олово—цинк были проведены на восьми сплавах с содержанием цинка от 1,68 до 22,13 ат. % при температуре 250°. Полученные результаты представлены на рис. 6 и в табл. 3. По нашим данным цинк оказался инактивным на поверхности жидкого олова. Исключая самый начальный участок изотермы, поверхностное натяжение олова несколько растет по прямой с увеличением концентрации цинка. Как показал В. К. Семенченко, такой характер влияния на поверхностное натяжение растворителя является типичным для инактивных примесей [3, 19].

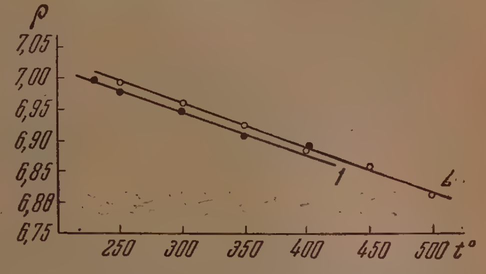


Рис. 5. Зависимость плотности жидкого олова от температуры: *1* — техническое олово, *2* — техническое олово, прогретое в вакууме при 1000°

Результаты измерения плотности системы олово — цинк в зависимости от состава представлены уравнением:

$$\rho = 6,98 - 0,0016\, c_{Zn}.$$

Из рис. 6 видно, что экспериментальные точки хорошо совпадают с прямой, построенной по этому уравнению. Обнаруженное падение плотности вполне закономерно, так как плотность цинка в твердом состоянии меньше плотности твердого олова почти на 3%.

Таблица 3

Поверхностное натяжение и плотность сплавов: олово — цинк, олово — кадмий при 250°

Сплав	c ат. %	ρ г/см³	σ дин/см	$\Delta\sigma=\sigma-\sigma_0$ дин/см	Сплав	c ат. %	ρ г/см³	σ дин/см	$\Delta\sigma=\sigma-\sigma_0$ дин/см
Олово — цинк	Чистое олово	6,98	552,5	0	Олово — кадмий	Чистое олово	6,98	549,5	0
	1,68	6,98	554,2	+ 1,7		1,97	7,00	548,0	— 1,5
	5,17	6,98	556,0	+ 3,5		5,12	7,02	548,0	— 1,5
	13,68	6,96	558,5	+ 6		8,39	7,04	549,5	± 0
	15,23	6,96	559,0	+ 6,5		11,77	7,08	551,1	+ 1,6
	16,77	6,96	559,5	+ 7		15,24	7,10	552,0	+ 2,5
	19,50	6,95	560,5	+ 8		18,50	7,13	552,7	+ 3,2
	22,13	6,94	561,5	+ 9		21,66	7,16	553,5	+ 4

Из данных по поверхностному натяжению для системы олово — цинк следует один, как нам кажется, интересный вывод, правда, не имеющий прямого отношения к изучаемому нами вопросу. Существует мнение, что для сплавов эвтектического состава на кривых $\sigma = f(c)$ должна существовать особая точка [20] или минимум [21,22]; для системы олово—цинк эвтектический состав соответствует концентрации цинка 15,23 ат. %. Тщательное изучение поверхностного натяжения сплавов этого состава не обнаружило каких-либо особых точек (рис. 6).

Измерения поверхностного натяжения и плотности системы олово — кадмий были проведены на семи сплавах с содержанием кадмия от 1,97 до 21,66 ат.% при 250°. Полученные результаты представлены на рис. 6 и в табл. 3. По нашим данным кадмий также является инактивным на поверхности жидкого олова. Правда, в начале изотермы (рис. 6) наблюдается небольшое падение поверхностного натяжения олова, а затем его регулярный рост с увеличением концентрации кадмия. Возможно, что кадмий при очень малых концентрациях обладает небольшой активностью на жидком олове. Во всяком случае этот вопрос остался до конца невыясненным.

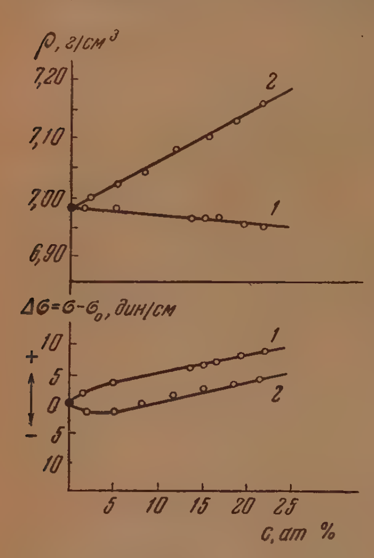


Рис. 6. Поверхностное натяжение и плотность растворов: *1* — олово — цинк и *2* — олово — кадмий в зависимости от состава при температуре 250°.

Плотность системы олово — кадмий в зависимости от состава меняется линейно, следуя уравнению:

$$\rho = 6{,}98 + 0{,}0085\, c_{Cd},$$

Экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую, построенную по этому уравнению (рис. 6), значительное увеличение плотности сплава объясняется тем, что плотность кадмия в твердом состоянии больше, чем у олова, на 19%.

Измерения поверхностного натяжения системы олово — марганец было затруднено тем, что сплавы с содержанием марганца более 5 ат.% имеют температуру плавления выше 500°; поэтому их исследование в приборах из стекла практически становится невозможным. Нами было изучено всего лишь четыре сплава с содержанием марганца от 1,05 до 4,53 ат. % при температурах 400, 450 и 500°. В опытах с марганцем не было надобности в измерениях плотности, так как ее значения для жидкого олова и растворов олово — марганец оказались в этой области концентраций практически совпадающими; поэтому при вычислении поверхностного натяжения растворов олово—марганец, мы пользовались соответствующими значениями плотности жидкого олова. Наши результаты для этой системы представлены в табл. 4 и на рис. 7. Оказывается, марганец также является инактивным на жидком олове. Правда, его влияние на поверхностное натяжение жидкого олова, по сравнению с цинком, значительно меньше.

Таблица 4

Поверхностное натяжение σ в дин/см сплавов олово — марганец

t°	Чистое олово	Концентрация марганца, ат. %				t°	Чистое олово	Концентрация марганца, ат. %			
		1,06	1,99	2,22	4,53			1,06	1,99	2,22	4,53
250	552,5	—	—	—	—	400	542,5	542,4	543,6	544	—
300	549,0	—	—	—	—	450	537,5	538,4	540,2	540,2	541,2
350	545	546	—	—	—	500	533,7	535,5	536,5	536,4	536,7

Из наших опытов следует, таким образом, что цинк и марганец являются инактивными примесями на поверхности жидкого олова. Именно с эти-

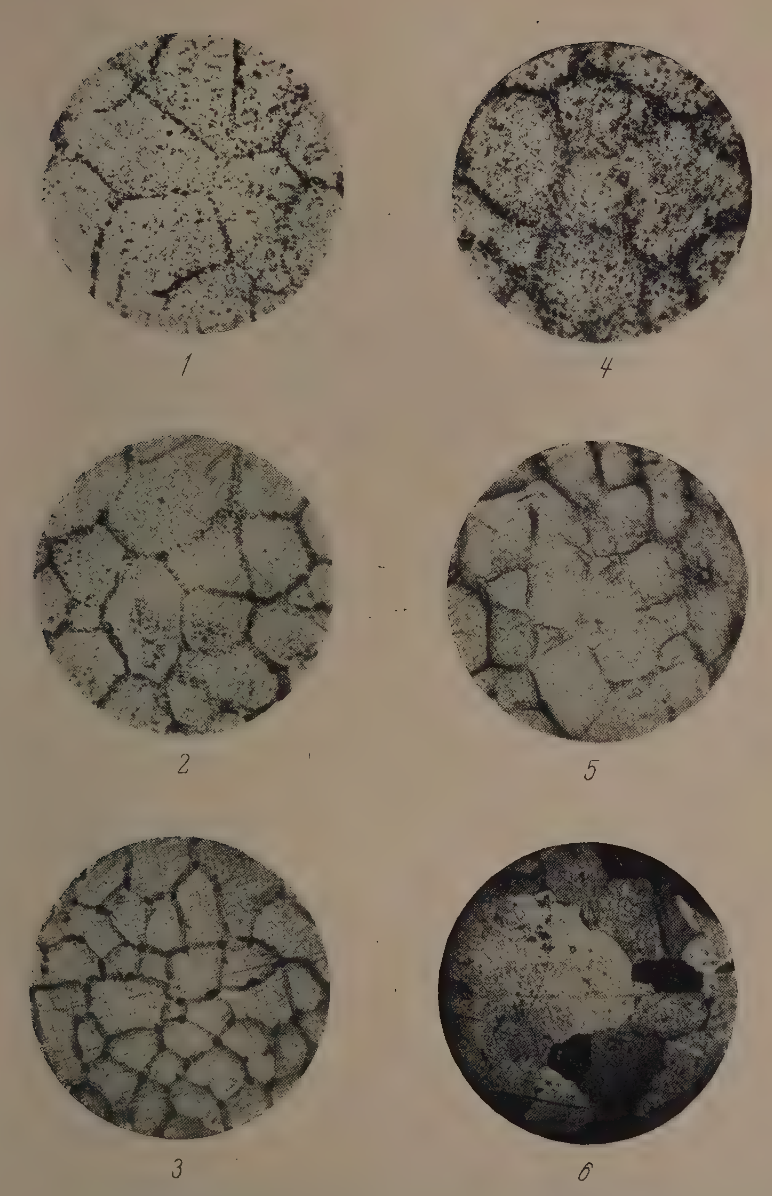


Рис. 8. *1* — олово (прогретое в вакууме); *2*— олово—висмут (0,12 ат.%); *3* — олово — висмут (0,46 ат.%); *4* — олово — алюминий (0,083 ат.%); *5* — олово — цинк (0,60 ат.%); *6* — олово—марганец (1,99 ат.%). Увеличение ×22

ми свойствами, как указывалось выше, следует связывать их ускоряющее действие на переход β-Sn $\rightarrow$ α-Sn, обнаруженное в исследованиях некоторых авторов [10, 11]. Что касается кадмия, то мы не пришли к определенным выводам в отношении его поверхностных свойств на жидком олове; вместе с тем имеются данные [11] о том, что он относится к примесям, задерживающим $\beta \rightarrow \alpha$ переход. Известно, что образцы олова при —50°, содержавшие 0,1 вес.% Al или 0,1 вес.% Zn, или 0,1 вес.% Mn, успевали в течение суток полностью перейти в α-модификацию, тогда как в образцах олова с добавкой 1 вес.% Cd образование α-модификации начиналось на 18-е сутки, а образцы олова, содержавшие 1 вес.% Bi, не обнаруживали тенденции к $\beta \rightarrow \alpha$ переходу по истечении 43 суток [10].

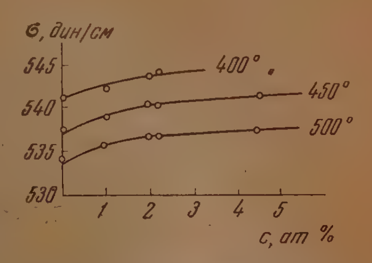


Рис. 7. Поверхностное натяжение растворов олово — марганец в зависимости от состава при температурах 400, 450 и 500°

ИЗУЧЕНИЕ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ

Исследование микроструктуры и микротвердости было проведено на сплавах олово — цинк, олово — марганец, олово — алюминий и олово — висмут. Образцы для этих исследований готовились в вакууме [4] или механической полировкой при помощи специальной пасты [23].

Обращаясь к результатам металлографического анализа, укажем еще раз, что все исследованные нами примеси (кроме висмута) оказались инактивными на жидком олове. До настоящего времени изучалось [3, 4] влияние поверхностно-активных примесей на структуру первичной кристаллизации. В этом отношении исследованная нами система олово — висмут является новым подтверждением предположения о том, что если примесь в жидком состоянии понижает поверхностное натяжение, то в твердом — повышает степень дисперсности. Из представленных микрофотографий (рис. 8, *1*, *2*, *3*) видно, как увеличивается дисперсность олова с ростом в нем концентрации висмута.

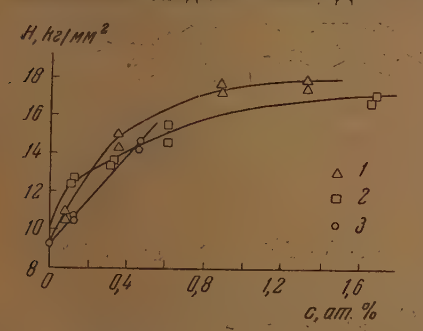


Рис. 9. Изменение микротвердости олова в зависимости от концентрации примесей: *1* — алюминия, *2* — цинка и *3* — висмута

Попытка установления связи между влиянием инактивных примесей на поверхностное натяжение и на структуру твердой фазы делается впервые. Согласно представлениям В. К. Семенченко [2,24], здесь не следует ожидать увеличения степени дисперсности. Результаты, полученные для системы олово — алюминий (рис. 8, *4*), подтверждают это мнение. При исследовании микроструктуры сплавов олово — цинк (рис. 8, *5*) обнаружено незначительное увеличение степени дисперсности, которое, возможно, связано с эвтектическими выделениями. Несколько иной результат получился для сплавов олово — марганец. На микрофотографиях (рис. 8, *6*) ясно обнаруживается двухфазная система. Возможно, что наблюдаемое изменение структуры следует приписать отчетливо выраженной тенденции у марганца в этой области концентраций давать с оловом химические соединения [15].

Результаты измерения микротвердости, представленные на рис. 9, показывают, что примеси, как повышавшие поверхностное натяжение олова (алюминий, цинк), так и понижавшие его (висмут), примерно в равной степени увеличивают микротвердость олова. Такой результат не является, как нам кажется, неожиданным, так как микротвердость является объемным свойством отдельных кристаллов, если их поверхность не была искажена какими-либо деформациями. Кстати сказать, наш способ [4] приготовления образцов для исследования микротвердости исключал такого рода воздействия. Кроме наших данных, известна еще одна работа [25], в которой установлено, что калий и натрий, обладавшие активностью на жидком висмуте, повышали его микротвердость. Во всяком случае, располагая небольшим числом исследованных систем, нам трудно сделать какие-либо определенные выводы.

ВЫВОДЫ

1. Разработана конструкция стеклянного прибора для измерения в вакууме поверхностного натяжения и плотности жидких металлов.

2. Измерено в интервале температур (250—550°) поверхностное натяжение и плотность технического олова марки «02», очищенного от примесей прогреванием в вакууме при 1000°.

3. Измерено поверхностное натяжение жидких металлических растворов олово — цинк (1,68—22,13 ат.%), олово — кадмий (1,97—21,66 ат.%) при температуре 250°; олово — марганец (1,05—4,53 ат.%) при температурах 400, 450 и 500°. Кроме того, определены при температуре 250° плотность металлических растворов: олово — цинк (1,58—22,13 ат.%) и олово — кадмий (1,97—21,66 ат.%). Установлено, что цинк и марганец являются инактивными на жидком олове, т. е. примесями, повышающими его поверхностное натяжение.

4. Подтверждена точка зрения В. К. Семенченко о том, что наблюдаемое в ряде исследований тормозящее действие цинка и марганца на переход: β-Sn$\leftrightarrow\alpha$-Sn связано с их инактивными свойствами.

5. Металлографический анализ оловянных сплавов показал, что инактивные примеси (цинк, алюминий) существенно не влияют на степень дисперсности структуры первичной кристаллизации; наоборот, активные примеси (висмут) ее увеличивают.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
8.III.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Семенченко, Журн. физ. химии, 6, 285, 1932.
2. В. К. Семенченко, Модифицирование чугуна, сборник I, ответ. ред. Е. А. Чудаков, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1942.
3. В. К. Семенченко, Л. П. Шихобалова, Журн. физ. химии, 21, 613, 707, 1387, 1947.
4. Н. Л. Покровский, Н. Д. Галанина, Журн. физ. химии, 23, 224, 1949.
5. В. И. Данилов, Д. С. Каменецкая, ДАН, 68, 677, 1949.
6. В. К. Семенченко, Б. П. Беринг, Н. Л. Покровский, Журн. физ. химии, 8, 364, 1936.
7. В. К. Семенченко, Н. Л. Покровский, В. Б. Лазарев, ДАН, 89, 102, 1953.
8. G. Tammann, Zs. f. Metallkunde, 24, 1954, 1932.
9. W. D. Forgeng, Metals a. Alloys, 6, 87, 1935.
10. E. Cohen a. A. Lieshout, Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 39, 352, 1174, 1936.
11. E. Cohen a. A. Lieshout, Zs. f. phys. Chem. A177, 331, 1936
12. E. Cohen a. W. Cohen de Meester, Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 41, 462, 1938.
13. Термические константы неорганических веществ под ред. А. Ф. Капустинского, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 127.
14. Б. Ф. Ормонт, Структура неорганических веществ, Гостехиздат, М.—Л., 1950, стр. 26, 328.

15. М. Хансен, Структура бинарных сплавов, Металлургиздат, М.—Л., 1941.
16. J. Hogness, Journ. Amer. Chem. Soc., 43, 1621, 1921.
17. Price, Nature, 169, 792, 1952.
18. Coffmann, Parr, Ind. Eng. Chem., 19, 1308, 1927.
19. В. К. Семенченко, Коллоидн. журн., 9, 125, 1945.
20. I. Matsuyama, Sci. Rep. Tohôk Univ., 16, 555, 1927.
21. Ю. А. Клячко, Л. Л. Кунин, ДАН, 64, 85, 1949.
22. Л. Л. Кунин, Диссертация, М., ИОНХ АН СССР, 1951.
23. Metall, 17/18, 523, 1952.
24. В. К. Семенченко, Цветные металлы, 6, 92, 1936.
25. И. П. Алтынов, ДАН, 93, 845, 1953.

ВЫЧИСЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ПОВЕРХНОСТИ ПО ДАННЫМ АДСОРБЦИИ ПАРОВ

М. И. Темкин

В ряде случаев важной характеристикой вещества является величина его удельной поверхности, т. е. поверхности, приходящейся на единицу массы. В особенности большое значение имеют определения удельной поверхности гетерогенных катализаторов.

В последние годы получили широкое распространение методы определения удельной поверхности по измерениям физической адсорбции паров. Для вычисления величины поверхности из результатов таких измерений чаще всего применяют уравнение изотермы адсорбции паров, предложенное Брунауером, Эмметтом и Теллером [1]:

$$v = \frac{v_m c p}{(p_0 - p)\left[1 + (c-1)\frac{p}{p_0}\right]}. \quad (1)$$

В этом уравнении v — количество адсорбированного пара (измеряемое его объемом в газообразном состоянии при нормальных условиях), v_m — значение v, отвечающее образованию мономолекулярного слоя, p — давление пара в равновесии с адсорбированным слоем, p_0 — давление насыщенного пара при температуре, к которой относится изотерма, c — постоянная.

Уравнение (1) позволяет из опытных данных вычислить величину v_m, пропорциональную поверхности адсорбента. Коэффициент пропорциональности определяется толщиной мономолекулярного слоя. Так, например, принимают, что 1 см^3 (нормальные условия) азота, адсорбированный мономолекулярным слоем, занимает площадь 4,6 см^2 при —183° С и 4,4 см^2 при —195,8° С. Эти величины вычислены на основе предположения, что упаковка молекул на поверхности отвечает их упаковке в жидком состоянии.

Теоретический вывод уравнения (1), данный его авторами, доступен критике. Однако, поскольку это уравнение, в определенном интервале давлений, удовлетворительно передает опытные данные, оно может быть успешно использовано для вычисления величины поверхностей.

Задачу нахождения величины v_m из опытных данных обычно решают, следуя авторам уравнения (1), следующим образом. Уравнение (1) может быть представлено в форме:

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c}\frac{p}{p_0}. \quad (2)$$

Поэтому в области применимости уравнения (1) зависимость $p/v\,(p_0 - p)$ от p/p_0 выражается графически прямой линией. Эта прямая отсекает на оси ординат отрезок, равный $1/v_m c$, а ее угловой коэффициент равен $(c-1)/v_m c$. Имея эти две величины, можно определить v_m и c.

Описанный способ расчета отнимает много времени — требуется вычислить величины $p/v(p_0-p)$ и p/p_0 для различных точек изотермы, построить график и т. д. Поэтому при систематических измерениях удельной поверхности ряда образцов он неудобен.

В лаборатории химической кинетики Физико-химического института им. Л. Я. Карпова при определении удельной поверхности катализаторов по измерениям низкотемпературной адсорбции азота применяется другой, значительно более удобный и быстрый способ расчета.

Он основан на следующих соображениях. Алгебраическое преобразование уравнения (1) дает

$$v_m = v\left(1 - \frac{p}{p_0}\right)\left(1 + \frac{(p_0/p) - 1}{c}\right). \qquad (3)$$

Согласно опытным данным по адсорбции азота, уравнение (1) приложимо при относительных давлениях p/p_0 от 0,05 до 0,35 ([1] стр. 216, 220). Постоянная c значительно больше единицы, так, при —183° С (температура кипения O_2) она близка к 110, а при —195,8° С (температура кипения N_2) — близка к 240.

Таким образом даже при наибольшем значении p/p_0, лежащем в области применимости изотермы (1), т. е. при $p/p_0 = 20$, и при —183° С величина $\frac{(p_0/p) - 1}{c}$ близка к 0,17, т. е. невелика по сравнению с единицей; при других условиях она еще значительно меньше. Отсюда следует, что для определения v_m не требуется точного знания c. Ошибка в величине c на 10% при самых неблагоприятных условиях, т. е. при $\frac{(p_0/p) - 1}{c} = 0{,}17$, привела бы к ошибке в величине v_m, а следовательно, в величине поверхности, лишь на 1,5%, что лежит за пределами точности метода.

Опыт показывает, что величина c очень мало изменяется от адсорбента к адсорбенту. Для 12 адсорбентов, включая столь разнообразные, как железный катализатор, медный катализатор, силикагель, окись хрома, были получены почти совпадающие значения величины $E_1 - E_L$, связанной с c уравнением:

$$c = e^{(E_1 - E_L)/RT}, \qquad (4)$$

а именно 840 ± 70 кал/моль ([1], стр. 217). Поэтому для цели определения поверхности можно считать постоянную c не зависящей от природы адсорбента и вычислять ее по уравнению (4) из приведенного значения $E_1 - E_L$. Тогда при помощи уравнения (3) непосредственно находим v_m по опытной величине v. Дальнейшее упрощение вычислений достигается за счет того, что, поскольку величины p_0 и c зависят только от температуры, значения отношения v/v_m для данной температуры и различных величин p могут быть рассчитаны заранее и сведены в таблицу *.

Приводим такие таблицы для наиболее употребительных температур, вычисленные, принимая $E_1 - E_L = 840$ кал/моль (табл. 1 и 2). В заголовке таблиц приведены значения p, ограничивающие область приложимости изотермы (1). Содержащиеся в таблицах значения p и v/v_m, выходящие за пределы этой области, служат для интерполяции; они заключены в скобки.

Таблица 1

Адсорбция азота при —195,8°С (темп. кип. N_2), $p_0 = 760$ мм; $c = 240$; $0{,}05 \cdot 760 = 38$ мм; $0{,}35 \cdot 760 = 266$ мм

p	v/v_m	p	v/v_m
(30)	(0,94)	150	1,22
40	0,98	200	1,34
50	1,01	250	1,48
100	1,12	(300)	(1,64)

* Зависимость v/v_m от p близка к линейной, что облегчает интерполяцию. Поэтому целесообразно табулировать v/v_m, а не v_m/v.

Таблица 2

Адсорбция азота при — 182,97 °С (темп. кип. O_2),
p_0 = 2760 мм; c = 110; 0,05·2760 = 138 мм; 0,35·2760 = = 966 мм

p	v/v_m	p	v/v_m
(100)	(0,83)	450	1,14
150	0,91	500	1,17
200	0,95	550	1,21
250	1,01	600	1,24
300	1,04	650	1,27
350	1,08	700	1,30
400	1,11	750	1,34

Приложимость к опытным данным изотермы (1) и принятого значения c устанавливается по постоянству величины v_m, вычисленной из нескольких значений v, относящихся к различным p.

Опыт измерения поверхностей различных катализаторов в лаборатории химической кинетики показывает, что такое постоянство v_m действительно имеет место. Величины поверхности, определенные из измерений при различных температурах, также находятся в согласии. Примером могут служить результаты, полученные при измерении поверхности образца катализатора, применяемого в промышленном процессе (табл. 3). Расчет произведен по табл. 1 и 2. Методика измерений была аналогична описанной Эмметтом [2].

Таблица 3

Измерения поверхности катализатора по адсорбции азота

При температуре кипения O_2			При температуре кипения N_2		
p	v на 1 г	v_m на 1 г	p	v на 1 г	v_m на 1 г
171,0	0,68	0,71	130,9	0,85	0,72
255,2	0,71	0,70	189,2	0,96	0,73
347,8	0,76	0,70	247,8	1,12	0,75
413,1	0,79	0,70			
Среднее		0,70	Среднее		0,73
Удельн. пов. 0,70 × 4,6 = 3,2 м²/г			Удельн. пов. 0,73 × 4,4 = 3,2 м²/г		

ВЫВОДЫ

Предложен простой способ вычисления поверхности по измерениям адсорбции паров.

Он использует изотерму адсорбции Брунауера, Эмметта и Теллера и опытный факт практической независимости от природы адсорбента отношения количества пара, адсорбирующегося при данных условиях, к количеству, отвечающему мономолекулярному слою (в области применимости указанной изотермы).

Способ испытан при определениях поверхности катализаторов по низкотемпературной адсорбции азота.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
15.III.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Брунауер, Адсорбция газов и паров, т. I. ГИИЛ, М., 1948.
2. P. H. Emmett, Advances in Colloid Science, edit. by E. Kraemer т. I, 1942, стр. 1.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТОВ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

II. ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ NaBr, NaJ И KBr В ЭТАНОЛЕ И NaJ В НОРМАЛЬНОМ БУТАНОЛЕ И ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ ИОНОВ ПРИ ПЕРЕМЕНЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Н. А. Измайлов и Е. Ф. Иванова

Были измерены э. д. с. цепей без переноса типа

$$\mathrm{Me\,(Hg)_x\,|\,Me\,\Gamma\,|\,Ag\Gamma - Ag}$$

при $24{,}5 \pm 0{,}25$°C в широких пределах концентраций: от 0,000174 до 0,2122 моляльности NaBr в этаноле; от 0,000957 до 1,819 моляльности NaJ в этаноле; от 0,000220 до 0,009656 моляльности KBr в этаноле и от 0,000509 до 1,190 моляльности NaJ в нормальном бутаноле.

По изменению э. д. с. цепи с ростом концентрации соли оценивалось изменение свободной энергии ионов при постоянных давлении и температуре, т. е. изменение термодинамического потенциала с изменением концентрации. По разности нормальных потенциалов одной и той же цепи в воде и спирте оценивалось изменение свободной энергии ионов при переходе от раствора с нулевой ионной силой в неводном растворителе к раствору с нулевой ионной силой в воде.

Методы измерения э. д. с., приготовления и проверки электродов, очистки солей, приготовления растворов описаны в предыдущем сообщении [1].

Этанол очищался и сушился по методике, примененной для очистки и осушки метанола [1].

Для нормального бутанола такая методика оказалась непригодной. Была разработана специальная методика очистки нормального бутанола: 1 л бутанола взбалтывался 6 час. с 25 мл 3 N раствора серной кислоты. Затем спирт промывался водой. К промытому спирту прибавлялся прокаленный поташ для высаливания воды. Образовавшийся водный слой каждый раз отделяли. После прекращения высаливания воды спирт сушился над прокаленным поташом, отделялся от поташа и отгонялся. Собирался дестиллат в пределах 117,6—117,8°C.

$d_4^{25} = 0{,}7848$; т. кип. $= 78{,}1 - 78{,}2$ для C_2H_5OH;

$d_4^{25} = 0{,}8099$; т. кип. $= 117{,}6 - 117{,}8$ для C_4H_9OH.

С целью получения усредненных значений э. д. с. $\bar{E}$ к экспериментальным значениям была применена статистическая обработка, изложенная в работе Н. П. Комаря [2]. Результаты обработки приведены в табл. 1.

Для каждой цепи был определен нормальный потенциал цепи E_0 двумя способами экстраполяции на нулевую концентрацию функций:

1) $E' = E + 0{,}1183 \lg m$ в координатах $E' - \sqrt{m}$ и

2) $E'' = E + 0{,}1183 \lg m - A \cdot 0{,}1183 \sqrt{m}$ в координатах $E'' - m$.

Зависимости $E' - \sqrt{m}$ и $E'' - m$ для изучаемых растворов солей представлены на рис. 1. При экстраполяции мы принимали во внима-

Таблица 1

Э. д. с. цепей Me (Hg_x | MeГ | AgГ—Ag в этаноле и нормальном бутаноле и статистическая обработка результатов (обозначения: m—моляльность; n — число измерений э.д.с.; $\bar{E}$—среднее значение э.д.с. в вольтах; σ^2 — дисперсия или средний квадрат отклонений. э.д.с; $\sigma_{\bar{E}}$—средняя квадратичная ошибка среднего значения э.д.с.; ε — точность измерений при доверительной вероятности $\alpha = 0,95$)

m	n	$\bar{E}$	$\sigma^2\cdot10^8$	$\sigma_{\bar{E}}\cdot10^4$	$\varepsilon\cdot10^3$
		Na (Hg)$_x$ |NaBr| AgBr—Ag в этаноле			
0,000174	7	1,9784	721	11,0	2,68
	10	1,9542	695	8,8	2,01
0,000836	11	1,9422	682	8,3	1,84
0,003351	19	1,8971	392	4,7	0,99
0,007519	9	1,8609	300	6,2	1,42
	6	1,8562	1044	14,5	3,72
0,01329	14	1,8385	353	5,2	1,12
0,03054	9	1,8068	120	3,8	0,87
0,08067	6	1,7718	152	5,4	1,38
0,2122	10	1,7352	360	6,3	1,43
0,2388*		1,7348			
		Na (Hg)$_x$ |NaJ| AgJ—Ag в этаноле			
0,000956	8	1,7618	457	8,1	1,91
0,001673	6	1,7425	484	9,9	2,53
0,004780	11	1,7148	174	4,2	0,93
0,007982	10	1,6936	364	6,4	1,45
0,01449	7	1,6739	117	4,4	1,07
0,02998	9	1,6436	88	3,3	0,76
0,06092	8	1,6117	76	3,3	0,70
0,1390	9	1,5696	333	6,5	1,40
0,1707	8	1,5578	296	6,5	1,54
0,4613	9	1,4893	327	6,4	1,47
0,7938	9	1,4541	188	5,1	1,17
1,162	5	1,4235	69	2,0	1,11
1,819	6	1,3780	98	4,5	1,15
3,223*		1,3155			
		K (Hg)$_x$ |KBr| AgBr—Ag в этаноле			
0,000220	9	1,9438	445	7,5	1,71
0,000616	8	1,9240	1039	12,2	2,90
0,001381	10	1,9151	640	8,5	1,92
0,002806	12	1,9083	345	5,7	1,27
0,004088	18	1,8966	337	4,5	0,94
0,009656	6	1,8776	70	3,7	0,96
		Na (Hg)$_x$ |NaJ| AgJ—Ag в нормальном бутаноле			
0,000509	9	1,6914	312	6,3	1,44
0,001397	10	1,6581	128	3,7	0,85
0,003859	9	1,6124	273	5,8	1,34
0,009346	9	1,5843	150	4,4	1,00
0,01744	9	1,5561	56	2,7	0,61
0,02748	10	1,5397	199	4,7	1,06
0,05331	5	1,5161	50	3,6	1,00
0,09128	9	1,4976	139	4,3	0,98
0,1849	9	1,4763	109	5,4	1,24
0,1373	9	1,4541	188	5,3	1,22
0,5465	9	1,4200	90	3,5	0,80
1,190	5	1,3564	134	5,3	1,28
1,44*					

* Насыщенный раствор соли в спирте. Значение э.д.с. для этого раствора рассчитывалось по формуле $E = E_0 - 0,1183 \lg (m\gamma^*)_{\text{нас}}$.

ние значения э. д. с. лишь в тех растворах, для которых условия измерения э. д. с. одинаковы, т. е. в тех растворах, для которых величины отношений дисперсий $T = \sigma_{1}^{2} : \sigma_{1}^{2}$ меньше пограничных показателей достоверности T_5 (при доверительной вероятности $\varkappa = 0,95$) [2].

Оба метода экстраполяции дали совпадающие значения E_0 для растворов всех солей, за исключением растворов KBr в этаноле. В последнем случае лишь два наиболее концентрированных раствора ($m = 0,009656$ и $m = 0,004088$) имеют $T < T_5$. Остальные растворы имеют $T > T_5$. Мы произвели экстраполяцию $E' - \sqrt{m}$ для растворов KBr только через две точки, для которых $T < T_5$ (верхняя кривая *1*, рис. 1, *в*),

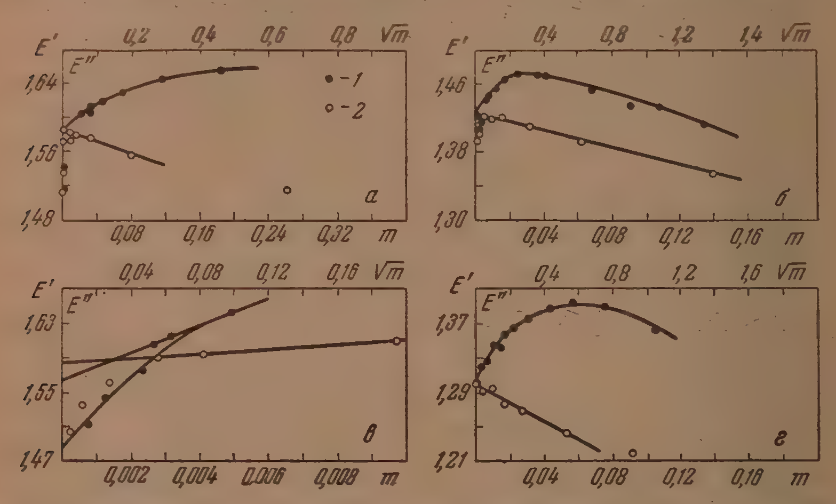


Рис. 1. Зависимость $E' - \sqrt{m}$ и $E'' - m$ для цепей типа Me $(Hg)_x$|MeГ | AgГ — Ag *а* — NaBr в этаноле; *б* — NaJ в этаноле; *в* — KBr в этаноле; *г* — NaJ в нормальном бутаноле. Обозначения: *1* — $E' - \sqrt{m}$; *2* — $E'' - m$

а также через все экспериментальные точки (нижняя кривая *1*, рис. 1, *в*). Но как на графике $E' - \sqrt{m}$, так и на графике $E'' - m$ (кривая *2*, рис. 1, *в*) наблюдается такой разброс точек, что можно говорить лишь о приближенном значении E_0 цепи. Разброс точек объясняется малой растворимостью KBr в этаноле, в связи с чем нам приходилось работать в области сравнительно малых концентраций, в которых велики ошибки, связанные с разложением амальгамы [1].

Значения нормальных потенциалов цепей E_0 в воде, этаноле и бутаноле приведены в табл. 2.

Таблица 2

Нормальные потенциалы в воде, этаноле и нормальном бутаноле при 25°C

Цепь	Э.д.с. в вольтах		
	Вода	Этанол	н-Бутанол
K (Hg) x|KBr| AgBr—Ag	1,9350	от 1,5680 до 1,5820	
Na (Hg)x |NaBr| AgBr—Ag	1,9110	1,5860	
Na (Hg)x |NaJ| AgJ — Ag	1,6895	1,4230	1,3065

ПОДСЧЕТ $\lg \gamma^*$

Расчет $\lg \gamma^*$ производился по формуле

$$\lg \gamma^* = \frac{E_0 - E + 0{,}1183 \lg m}{0{,}1183}.$$

Значения $\lg \gamma^*$ для исследованных растворов солей приведены в табл. 3, за исключением величин $\lg \gamma^*$ для KBr в этаноле, для которых расчет не был произведен вследствие отсутствия надежных данных по э. д. с. цепи из-за малой растворимости KBr в этаноле.

Таблица 3

Значение $\lg \gamma^*$ солей при 25°C

m	Величины $\lg \gamma^*$			m	Величины $\lg \gamma^*$		
	NaBr в C_2H_5OH	NaJ в C_2H_5OH	NaJ в C_4H_9OH		NaBr в C_2H_5OH	NaJ в C_2H_5OH	NaJ в C_4H_9OH
0,01	—0,221	—0,258	—0,272	0,18	—0,568	—0,370	—0,718
0,02	—0,285	—0,317	—0,343	0,20	—0,572	—0,367	—0,731
0,04	—0,386	—0,363	—0,457	0,40		—0,280	—0,715
0,06	—0,445	—0,378	—0,528	0,60		—0,202	—0,593
0,08	—0,478	—0,385	—0,593	0,80		—0,132	—0,477
0,10	—0,503	—0,391	—0,620	1,00		—0,077	—0,362
0,12	—0,529	—0,387	—0,657	1,50		+0,054	
0,14	—0,537	—0,381	—0,680	2,00		+0,169	
0,16	—0,352	—0,376	—0,707	2,50		+0,282	

На рис. 2 приведена зависимость $\lg \gamma^* - \sqrt{m}$ растворов NaBr и NaJ в этаноле и NaJ в н-бутаноле.

Тангенс угла наклона кривой $\lg \gamma^* - \sqrt{m}$ для всех солей в пределе совпадает с теоретическим. Для растворов NaBr в этаноле значения $\lg \gamma^*$ монотонно уменьшаются с ростом концентрации, а для растворов NaJ в этаноле и бутаноле кривая зависимости $\lg \gamma^* - \sqrt{m}$ проходит через минимум. Минимум на кривых зависимости $\lg \gamma^* - \sqrt{m}$ появляется для растворов почти всех электролитов в воде при достижении некоторой концентрации. Минимум на кривой $\lg \gamma^* - \sqrt{m}$ для спиртовых растворов солей нами отмечен впервые. NaBr сравнительно плохо растворим в этаноле, NaJ хорошо растворим в этаноле и бутаноле.

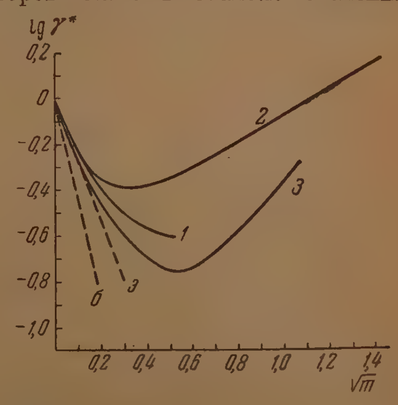


Рис. 2. Зависимость $\lg \gamma^* - \sqrt{m}$ для растворов солей (*1* — NaBr в этаноле; *2* — NaJ в этаноле; *3* — NaJ в нормальном бутаноле. Пунктирные прямые — предельный закон: *э* — этанол; *б* — бутанол)

Термодинамические свойства растворов NaJ в этаноле изучали Партингтон и Симпсон [3] путем измерения э. д. с. цепи $Ag—AgJ|NaJ|Na(Hg)_x|NaJ|AgJ—Ag$. В табл. 4 приведены значения коэффициентов активности NaJ в этаноле по нашим данным и по данным упомянутых авторов. Мы выражали коэффициенты активности в моляльной шкале (γ^*), Партингтон и Симпсон — в молярной шкале (y^*). Значения γ^* относятся к тем значениям моляльности, которые

соответствуют приведенным в табл. 4 значениям молярности. Значения $\lg \gamma^*$ NaJ, полученные нами, достаточно хорошо совпадают с данными Партингтона и Симпсона, особенно для разбавленных растворов. Расхождения между значениями $\lg \gamma^*$ по нашим данным и значениям $\lg y^*$ по

Таблица 4

Сравнение величин $\lg \gamma^*$ и $\lg y^*$ NaJ в этаноле, определенных нами и другими авторами

Концентрация в молях соли на 1 л раствора	Коэфф. активности в этаноле	
	Данные Партингтона $\lg y^*$	Наши данные $\lg \gamma^*$
0,0001	—0,016	—0,020
0,0005	—0,035	—0,053
0,001	—0,050	—0,075
0,005	—0,106	—0,210
0,01	—0,143	—0,265
0,05	—0,259	—0,385
0,1	—0,322	—0,383

данным вышеупомянутых авторов в более концентрированных растворах возрастают. При этом следует учесть, что

$$\lg \gamma^* = \lg y^* + \lg \left(\frac{d}{d_0} - \frac{cM_2}{1000} \right),$$

где M_2 — молекулярный вес соли.

ПЕРВИЧНЫЙ ЭФФЕКТ СРЕДЫ

Величины нормальных потенциалов одной и той же цепи в воде E_0 и в спирте E_0^* позволяют определить изменение свободной энергии ионов $\Sigma\Delta Z$ при переносе из бесконечно разбавленного неводного раствора к бесконечно разбавленному водному раствору. Мерой этого эффекта является величина

$$\lg \gamma_0 = \frac{\Sigma\Delta Z_{H_2O} - \Sigma\Delta Z_M}{2{,}3\nu kT}.$$

Значения $\lg \gamma_0$ солей, рассчитанные по уравнению $\lg \gamma_0 = (E_0 - E_0^*)/0{,}1183$ (KBr, NaCl, NaBr и NaJ в метаноле [1], KBr, NaBr и NaJ в этаноле и NaJ в н-бутаноле), приведены в табл. 5.

Свободная энергия ионов в растворе является сложной функцией физических и химических свойств растворителя и растворенного вещества и изменяется с концентрацией электролита. Согласно теории Дебая и Гюккеля, полный потенциал, а следовательно, и свободная энергия иона в растворе состоят из двух слагаемых: $\psi = \psi_1 + \psi_2$. Первый член этого уравнения зависит только от природы растворителя и растворенного вещества и определяет так называемый первичный эффект среды $\lg \gamma_0$, второй член характеризует изменение взаимодействия иона с ионной атмосферой и является функцией концентрации электролита.

Рассмотрение зависимости свободной энергии ионов от концентрации электролита явится предметом следующего сообщения. В настоящем сообщении рассмотрим изменение свободной энергии ионов с изменением растворителя, т. е. первичный эффект среды $\lg \gamma$. Полученные значения $\lg \gamma_0$ солей мы сравнили со значениями $\lg \gamma_0$ тех же солей, рассчитанными из литературных данных по растворимости солей [4] по формуле [5]

Таблица 5

Значения $\lg\gamma_0$ солей, полученные из различных независимых данных

Растворитель	Из E_0 и E_0^* цепей: Me (Hg)$_x$ | МеГ | AgГ—Ag	Из E_0 и E_0^* цепей: Na | NaГ | Г$_2$Pt	Из растворимости	Среднее
		KBr		
метаноле	1,84	—	1,84	1,84
этаноле	3,10—2,98	—	3,17	3,14—3,08
		NaCl		
метаноле	1,79	1,76	1,82	1,79
этаноле	—	2,93	—	2,93
		NaBr		
метаноле	1,51	1,39	1,64	1,52
этаноле	2,75	2,92	2,54	2,77
		NaJ		
метаноле	1,01	1,39	0,93	
этаноле	2,25	2,43	1,43	
бутаноле	3,24	—	2,33	

$\gamma_0 = \lg \frac{(s\gamma_н^*)_{H_2O}}{(s\gamma_н^*)_M}$ (s — растворимость соли; $\gamma_н^*$ — коэффициент активно-и в насыщенном растворе, определенный нами) и из нормальных по-нциалов цепей без переноса типа Na | NaГ | Г$_2$, Pt. Нормальные потен-алы таких цепей в воде, метаноле и этаноле мы вычислили по ачениям нормальных потенциалов металлического натриевого и гало-ных электродов, приведенных в обзоре В. А. Плескова [6]. Резуль-ты расчетов $\lg\gamma_0$ солей приведены в табл. 5.

Расхождение между значениями $\lg\gamma_0$, рассчитанными по трем раз-чным независимым данным, не превышает для растворов KBr 2 единицы $\lg\gamma_0$; для NaCl 0,03 единицы; для NaBr 0,12—0,21 единицы. ия NaJ расхождения несколько бо́льшие — они доходят до 0,38 еди-ц $\lg\gamma_0$ в метаноле, 0,79 в этаноле и 0,9 в бутаноле. Расхождения жду $\lg\gamma_0$, полученными из различных независимых данных, не связа- с каким-либо способом определения $\lg\gamma_0$.

Отклонения значений $\lg\gamma_0$, полученных из данных по растворимости, значений $\lg\gamma_0$, полученных из E_0 Me(Hg)$_x$ | MeГ | AgГ — Ag цепей, еют примерно ту же величину, что и отклонения между значениями γ_0, полученными из Na | NaГ | Г$_2$, Pt цепей и Me(Hg)$_x$ | MeГ | AgГ — Ag пей. Принимая во внимания все сказанное, мы считаем возможным льзоваться в дальнейшем значениями $\lg\gamma_0$, которые являются средни- арифметическими из всех значений $\lg\gamma_0$ для всех солей за исключе-ем NaJ (табл. 5).

Следует отметить, что $\lg\gamma_0$ NaJ, полученные из данных по раство-мости, имеют значения несколько меньшие, чем $\lg\gamma_0$, рассчитанные из нных E_0 цепей. Возможно, это объясняется тем, что для подсчета γ_0 из данных по растворимости мы пользовались значениями коэффи-ентов активности соли в насыщенных растворах. Последние получены страполяцией. Для растворов NaJ в воде нет данных по коэффициен- активности γ^* растворов, близких к насыщенным. Зависимость же

$\lg\gamma^* - \sqrt{m}$ и $\gamma^* - m$ NaJ в этой области концентрацией не линейна. Поэтому экстраполяция в этом случае менее надежна, чем в случае других солей, где известны коэффициенты активности растворов, близких к насыщенным, в воде и в других растворителях. Поэтому для растворов NaJ мы принимали во внимание главным образом значения $\lg\gamma_0$, полученные по данным E_0 цепей без переноса, как более надежные.

Отложив значение нормальных потенциалов каждой исследуемой цепи в ряду спиртов от величины, обратной диэлектрической проницаемости растворителя, мы получили линейную зависимость $E_0 - 1/D$.

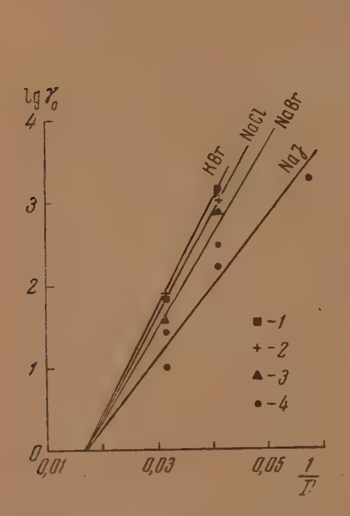


Рис. 3. Зависимость $\lg\gamma_0 - 1/D$ в ряду спиртов (*1* — KBr; *2* — NaCl; *3* — NaBr; *4* — NaJ)

lg γ₀
3,0
2,0
1,0
0,01
0,02
1/D
0,03
■ -1
× -2
▲ -3
• -4

Рис. 4. Зависимость $\lg\gamma_0 - 1/D$ в смесях метанола с водой (*1* — KCl; *2* — NaCl; *3* — LiCl; *4* — HCl)

Линейный характер этой зависимости следует из уравнения, которое получил А. И. Бродский [7], считая, что изменение свободной энергии потенциалопределяющих ионов при перемене растворителя обязано лишь изменению диэлектрической проницаемости среды, а расстояние наименьшего сближения ионов при этом остается постоянным.

Из линейной зависимости нормального потенциала цепи в ряду спиртов от $1/D$ следует, что и зависимость $\lg\gamma_0 - 1/D$ также должна быть линейной. Действительно, построив график зависимости $\lg\gamma_0$ исследуемых солей от $1/D$ в различных спиртах (рис. 3), мы получили ряд прямых (для каждой соли своя прямая со своим углом наклона), выходящих из одной точки ($1/D_{H_2O}$) в отличие от растворов кислот в спиртах, для которых зависимость $\lg\gamma_0 - 1/D$ нелинейна [8, 9]. Отклонение от линейной зависимости $\lg\gamma_0 - 1/D$ для растворов кислот объясняется образованием иона лиония MH^+ (или гидроксония H_3O^+), т. е. специфическим химическим взаимодействиям протона H^+ с первой молекулой растворителя. Для солей такое специфическое химическое взаимодействие либо отсутствует, либо проявляется очень слабо.

Интересно отметить, что, в отличие от растворов солей в чисты растворителях, для растворов солей в смешанных растворителях не на блюдается линейной зависимости $\lg\gamma_0 - 1/D$. На рис. 4 приведена за висимость $\lg\gamma_0 - 1/D$ для растворов KCl, NaCl, LiCl и HCl в смеся метанола с водой (от 0 вес. % до 90 вес. % спирта) по данным Акерло фа [10]. Значение $\lg\gamma_0$ HCl в чистом метаноле рассчитано одним и

авторов из нормальных потенциалов по литературным данным [11], [12], а значение $\lg \gamma_0$ NaCl — по нашим данным [1].

Как видно из рис. 4, отклонение $\lg \gamma_0 - 1/D$ от линейности очень большое у кислот и уменьшается при переходе к солям. В ряду 1—1-валентных солей с одинаковым анионом отклонение тем меньше, чем больше кристаллографический радиус и атомный вес иона металла, т. е. чем больше радиус катиона. Наименьшие отклонения от линейности в ряду исследованных Акерлофом [10] солей наблюдается для KCl. Значения $\lg \gamma_0$ NaCl и HCl в 100% метаноле совпадают между собою.

Нам кажется, что отклонение зависимости $\lg \gamma_0 - 1/D$ от линейности для растворов солей в смешанных растворителях можно объяснить возможностью избирательного взаимодействия ионов с молекулами смешанного растворителя.

Первичный эффект среды определяется разностью свободных химических энергий гидратации и сольватации ионов соли

$$\lg \gamma_0 = \frac{\Sigma \Delta Z_{H_2O} - \Sigma \Delta Z_M}{2{,}3\nu kT}.$$

Попытки теоретического расчета производились Борном [13], Берналом и Фаулером [14], Мищенко [15] и др.

По современным представлениям [15] свободную химическую энергию сольватации иона можно представить в виде уравнения

$$\Delta Z = \frac{z^2e^2}{2a}\left(1 - \frac{1}{D}\right) + \sum f\left(\frac{1}{a^n}, \mu\right); \tag{1}$$

где a — расстояние наименьшего сближения ионов, μ — дипольный момент молекул растворителя; n — показатель степени $2 \leqslant n \leqslant 6$. Тогда

$$\lg \gamma_0 = \frac{z^2e^2}{2{,}3 \cdot 2\nu kTa}\left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}}\right) + \frac{\Sigma f_{H_2O} - \Sigma f_M}{2{,}3 \cdot \nu kT}. \tag{2}$$

Член $\frac{z^2e^2}{2{,}3 \cdot 2 \cdot \nu kTa}\left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}}\right)$ представляет собою изменение потенциальной энергии иона в связи с изменением диэлектрической проницаемости при переходе от воды к неводному растворителю. Второй член $\frac{\Sigma f_{H_2O} - \Sigma f_M}{2{,}3\nu kT}$ определяется различием во взаимодействии ионов с дипольными молекулами воды и неводного растворителя. Это взаимодействие определяется индивидуальным химическим характером иона и неводного растворителя.

Одним из авторов [16] на основании рассмотрения процессов, приводящих к диссоциации кислот в растворе, т. е. к образованию сольватированного иона лиония и сольватированного аниона, было выведено уравнение для $\lg \gamma_0$ кислот:

$$\lg \gamma_0 = \frac{z^2e^2}{2{,}3 \cdot 2 \cdot \nu kTa}\left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}}\right) + \frac{\Delta \Sigma A_{сол}}{2{,}3 \cdot \nu kT} + \frac{1}{2}\lg K_r + \frac{1}{2}\lg \frac{\overset{*}{a}_M}{\overset{*}{a}_{H_2O}}, \tag{3}$$

где K_r — константа равновесия $H_3O^+ + M \rightleftarrows H_2O + HM^+$.

Для солей $\frac{1}{2}\lg K_r + \frac{1}{2}\lg \frac{\overset{*}{a}_M}{\overset{*}{a}_{H_2O}} = 0$, и уравнение (3) приобретает вид:

$$\lg \gamma_{0\,соли} = \frac{z^2e^2}{2{,}3 \cdot 2\nu kTa}\left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}}\right) + \frac{\Delta \Sigma A_{сол}}{2{,}3 \cdot \nu kT}. \tag{4}$$

Уравнение (4) тождественно с уравнением (2), если обозначить $(\Sigma f_{H_2O} - \Sigma f_M) = \Delta \Sigma A_{сол}$.

При рассмотрении зависимости $\lg\gamma_0 - 1/D$ исследуемых солей в спиртах мы обратили внимание на то, что каждой соли соответствует своя прямая со своим углом наклона (рис. 3).

Различные углы наклона для различных солей могут быть объяснены как различием в значении расстояния наименьшего сближения ионов соли, так и различием в значении члена $\Delta\Sigma A_{\text{сол}}$.

Если принять, что $\Delta\Sigma A_{\text{сол}} = 0$, то можно записать выражение для $\lg\gamma_0$ соли в виде

$$\lg\gamma_0 = \frac{z^2e^2}{2{,}3\cdot 2\nu kTa}\left(\frac{2}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}}\right).$$

Зная величины $\lg\gamma_0$, можно рассчитать значения

$$a = \frac{z^2e^2}{2{,}3\cdot 2\nu kT\lg\gamma_0}\left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}}\right).$$

Такой расчет дает слишком низкие значения a (0,5—1Å), тогда как значения a, полученные из данных о подвижности ионов [17] и коэффициентов активности γ^*, лежат в пределах 4—6Å (табл. 6).

Таблица 6

Значение a для солей

Соль и растворитель	Метод		
	Из подвижности ионов 1	Из коэфф. активности солей γ^* 2	Из зависимости $\lg\gamma_0 - {}^1/D$ 3
KBr			
Вода	—	3,85[14]	—
Метанол	5,51[15]	4,90	0,63
Этанол	—	—	0,55—0,56
NaCl			
Вода	4,51[14]	4,1[14]	—
Метанол	6,18[15]	3,25	0,64
Этанол	—	—	0,59
NaBr			
Вода	—	4,2[14]	—
Метанол	5,97[15]	4,25	0,76
Этанол	6,66[15]	4,85	0,62
NaJ			
Вода	—	4,2[14]	
Метанол	5,73[15]	17,50*	0,96
Этанол	6,34[15]	5,50	0,76
н-Бутанол	4,7[15]	4,65	0,80

* Для NaJ в метаноле принято во внимание значение, полученное лишь из электропроводности, так как графическая экстраполяция дала слишком большое, неправдоподобное значение a, которое мы не принимаем во внимание.

Следовательно, суммарное изменение свободной энергии ионов соли определяется не только изменением энергии в результате изменения диэлектрической проницаемости при переходе от неводного растворителя к воде, что количественно определяется выражением $\frac{z^2e^2}{2{,}3\cdot 2\nu kTa}\times$

$\times \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right)$, но и изменением энергии при замене сольватной оболочки на гидратную, т. е. членом $\Delta\Sigma A_{сол} / 2,3 \cdot \nu kT$. Величина $\lg \gamma_0$ солей должна описываться уравнением (4).

Из линейной зависимости $\lg \gamma_0$ солей от $1/D$ в ряду чистых растворителей одинаковой химической природы следует, что $\Delta\Sigma A_{сол}$ также является линейной функцией от $1/D$, хотя из теоретического рассмотрения $\lg \gamma_0$ как разности химических энергий гидратации и сольватации не следует, что $\Delta\Sigma A_{сол} = \Delta f_{H_2O} - \Sigma f_M$ зависит от диэлектрической проницаемости среды.

ВЫВОДЫ

1. Измерена э.д.с. цепей без переноса типа $Me(Hg)_x | Me\Gamma | AgJ - Ag$ при $24 \pm 0,25°$ C (KBr, NaBr и NaJ в этаноле и NaJ в нормальном бутаноле).

2. Для каждой исследованной цепи определены значения нормального потенциала E_0 в соответствующем растворителе.

3. Из данных э.д.с. исследованных цепей получены значения $\lg \gamma^*$ и $\lg \gamma_0$ для каждой соли в соответствующих растворителях.

4. Установлено, что $\lg \gamma_0$ солей в ряду чистых растворителей одинаковой химической природы является линейной функцией от $1/D$ и описывается формулой

$$\lg \gamma_0 = \frac{z^2 e^2}{2,3 \cdot 2\nu kTa} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right) + \frac{\Delta\Sigma A_{сол}}{2,3 \cdot \nu kT}.$$

Харьковский государственный университет им. А. М. Горького

Поступила 21. III. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Измайлов, Е. Ф. Иванова, Журн. физ. химии, 29, 1422, 1955.
2. Н. П. Комарь, Журн. аналит. химии, 23, 647, 1949.
3. J. Partington, H. G. Simpson, Trans. Farad. Soc., 26, 625, 1930.
4. R. Larson, H. Hunt, Journ. Phys. Chem., 43, 417, 1939.
5. Н. А. Измайлов, И. В. Красовский, В. В. Александров, Е. И. Вайль, ДАН, 74, 91, 1948.
6. В. А. Плесков, Усп. химии, 16, 245, 1945.
7. А. И. Бродский, Досліди з термодинаміки та электрохеміі розчинів. Тех. сидив, Харків — Дніпропетровськ, 1931.
8. Н. А. Измайлов, Журн. физ. химии, 23, 647, 1949.
9. Н. А. Измайлов, Влияние растворителей на силу кислот, Докторская диссертация, Госуниверситет, Харьков, 1948.
10. G. Åkerlof, Journ. Amer. Chem. Soc., 52, 2353, 1930.
11. G. Nonhebel, H. Hartley, Phil. Mag., (6), 50, 729, 1925.
12. J. W. Woolcock, H. Hartley, Phil. Mag., (7)5, 1153, 1928.
13. Ван-Аркель, де-Бур, Химическая связь с электростатической точки зрения, ОНТИ, Химтеорет, Л., 1935, стр. 163.
14. Дж. Бернал, П. Фаулер, Усп. физ., 14, 586, 1934.
15. П. К. Мищенко, Л. М. Сухотин, Журн. физ. химии, 27, 26, 1953.
16. Н. А. Измайлов, Труды Ин-та химии ХГУ, 10, 5, 1952.
17. M. Cordier, Journ. chem. phys., 43, 93, 1946.

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ

А. В. Карякин, В. А. Никитин и А. Н. Сидоров

В литературе известно только одно исследование по фотохимическому разложению растворов гидроперекиси третичного бутила, которое было проведено в 1953 г. [1]. Однако имеется большое число работ по термическому и каталитическому разложению гидроперекисей. Считается, что первичным процессом при разложении гидроперекисей ROOH во всех случаях является образование радикалов RO· и ·OH, которые в результате последующих реакций с гидроперекисью и вновь образующимися радикалами дают конечные продукты реакции [2, 3].

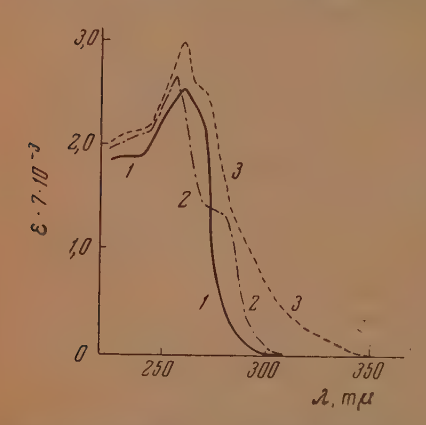


Рис. 1. Спектры поглощения жидких гидроперекисей: *1* — кумола, *2* — алексола и *3* — гипероля в ультрафиолетовой области

Настоящее исследование было проведено на трех объектах: гидроперекиси изопропилбензола (кумола), алексоле и гипероле *. Основное внимание было обращено на обнаружение радикалов, обладающих большей окисляющей способностью, чем кислород, и конечных продуктов фоторазложения, а также на возможность сенсибилизации фоторазложения.

Алексол и гипероль представляют собой смеси гидроперекисей, полученные из нафтеновой фракции бензина. Измерения инфракрасных спектров поглощения гипероля и алексола показали, что в структуру молекул этих веществ входят группы COOH и C = O, образующие между собой водородные связи C = O...H—O—O—. Гипероль — более легко кипящая жидкость, чем алексол. Гидроперекись кумола кипит при 33° C (0,1 мм рт. ст.) и содержит 9,6% активного кислорода. На рис. 1 даны спектры поглощения этих гидроперекисей в слое толщиной 0,07 мм, измеренные на кварцевом спектрофотометре Бекмана. Гидроперекись кумола начинает поглощать с 300 mμ и имеет максимум поглощения 260 mμ. Алексол начинает поглощать с 310 mμ, далее наблюдается слабый максимум у 280 mμ и главный максимум поглощения у 255 mμ. Гипероль поглощает в более длинноволновой области — начиная у 360 mμ с двумя максимумами: слабым у 270 mμ и сильным от 260 mμ **.

На рис. 2 дан спектр поглощения нагретых до 150° C паров гидроперекиси кумола, измеренный на установке Б. С. Непорента [4]. Под дей-

* Вещества были приготовлены в Теплотехническом институте. Мы выражаем глубокую благодарность проф. К. И. Иванову за предоставление образцов этих веществ.

** Наличие двух максимумов поглощения в спектрах гипероля и алексола связано, повидимому, с тем, что эти соединения не являются индивидуальными веществами.

ствием суммарного света водородной лампы (применявшейся в качестве источника света) уже во время измерения спектра наблюдалось фотохимическое и термическое разложение паров гидроперекиси. При первом измерении была получена кривая *1* с максимумом поглощения у 275 mμ, спустя час при втором измерении была получена кривая *2* с несколькими

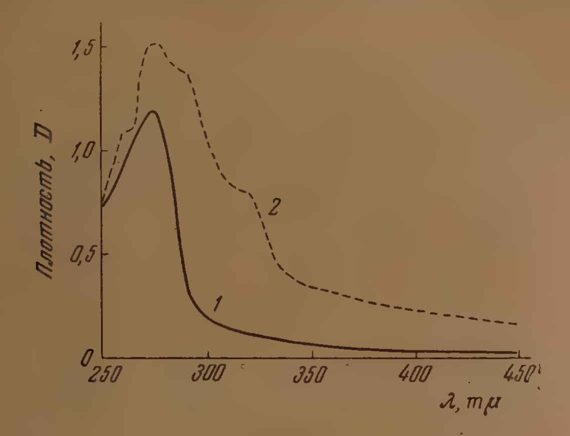


Рис. 2. Спектр поглощения паров гидроперекиси кумола. *1* — при температуре 89—150° С; *2* — продукт фото- и термораспада гидроперекиси при той же температуре

новыми максимумами поглощения, свидетельствующими об образовании продуктов фото- и термораспада гидроперекиси. По цвету газового разряда было установлено присутствие значительных количеств кислорода в этих продуктах.

ОБНАРУЖЕНИЕ РАДИКАЛОВ И СВОБОДНЫХ АТОМОВ ИНДИКАТОРАМИ ЦВЕТНОСТИ

При фотохимическом разложении паров гидроперекисей можно ожидать образования радикалов $\cdot OH$, $RO\cdot$, $\cdot O_2H$, обладающих большей окисляющей способностью, чем молекулярный кислород. Индикаторы, дающие избирательную цветную реакцию под действием этих радикалов, не известны. Существуют лишь чувствительные реакции на активный молекулярный кислород * и на атомарный кислород, которые и были нами использованы. Первая такая реакция — цветная реакция бесцветного лейко-основания малахитового зеленого, которое в присутствии активной формы кислорода переходит в результате отдачи водорода в зеленый краситель [5]. Приготовление индикатора производилось путем адсорбции лейко-основания на силикагеле из подкисленного соляной кислотой водно-спиртового раствора в течение 10 час. После промывания и сушки адсорбат подвергался вакуумной тренировке при комнатной температуре.

С другой стороны, из опытов с атомными пучками кислорода известно, что желтая окись свинца (PbO) под действием атомарного кислорода переходит в коричневую двуокись свинца (PbO_2)[6]. Эта реакция была использована нами в качестве второй цветной индикаторной реакции, позволяющей обнаружить присутствие атомарного кислорода, в то время как первая реакция являлась индикатором активной формы кислорода.

* Под активной формой кислорода имеется в виду $O_2^{\vee}$ (метастабильное состояние) или, предположительно, радикал $\cdot O_2H$.

Опыты по разложению гидроперекисей в парообразном состоянии производились нами в кварцевом сосуде с сухим коническим затвором, обеспечивающим хорошую герметизацию сосуда после проведения вакуумной тренировки [7]. В отросток сосуда наливалась испытуемая гидроперекись, а на дно его насыпались индикаторы: адсорбат лейко-основания малахитового зеленого или порошок окиси свинца. Гидроперекись обезгаживалась многократным замораживанием жидким воздухом в вакууме. Для создания достаточной упругости пара гидроперекиси сосуд помещался в цилиндрическую электропечь, которая имела окна для освещения сосуда и наблюдения. Освещение паров гидроперекиси производилось полным светом ртутно-кварцевой лампы СВДШ-250, фокусируемым кварцевым конденсором и направляемым плоским зеркалом на сосуд сверху. Пучок света фокусировался через пары гидроперекиси на поверхность индикатора, создавая достаточную освещенность окиси свинца или адсорбата лейко-основания малахитового зеленого.

После освещения паров гидроперекиси кумола в течение 30 мин., при комнатной температуре, адсорбат лейко-основания принимал слабую зеленую окраску лишь в том месте, где он был освещен ультрафиолетовым светом. При повышении температуры паров гидроперекиси и индикатора до 80° С окраска последнего не усиливалась. При температуре 100—110° С, когда упругость паров гидроперекиси становится значительной, индикатор уже при освещении в течение 15 мин. принимал зеленую окраску на всей площади, причем более интенсивную в месте освещения. Освещение в тех же условиях только паров гидроперекиси в объеме, прилегающем к индикатору (прямой свет не падал на адсорбат), приводило к появлению равномерной зеленой окраски на всей поверхности адсорбата.

Аналогичные опыты были проведены с гиперолем и алексолом. В случае гипероля окрашивание индикатора наступало уже при комнатной температуре, а в случае алексола — только при повышении температуры до 100° С.

В другой серии опытов был использован в качестве индикатора порошок окиси свинца. При освещении полным светом лампы СВДШ-250 паров гидроперекиси кумола, гипероля и алексола в течение 15 мин. наблюдалось потемнение окиси свинца, но при температурах не ниже 50° С в случае гипероля и не ниже 140—150° С в случае алексола и гидроперекиси кумола. (Заметим, что термическое разложение гидроперекиси кумола начинается при 165—170° С [8].) Проверка действующей области длин волн путем применения соответствующих светофильтров показала, что пары алексола и гидроперекиси кумола разлагаются лишь светом короче 366 mμ, а пары гипероля — включая 366 mμ и короче.

Проверка поведения окиси свинца в парах нескольких органических соединений — толуола, бензойной кислоты и бензилового спирта (упругостью 30 мм рт. ст.) — показала, что при одновременном освещении поверхности индикатора и паров полным светом ртутной лампы потемнения либо не наблюдаются (толуол), либо оно во много раз слабее, чем при фоторазложении паров гидроперекисей.

Таким образом, при помощи указанных твердых индикаторов установлено, что пары гидроперекисей (при 50—150° С) под действием ультрафиолетового света (главным образом короче 366 mμ) разлагаются с образованием продуктов, обладающих большей окисляющей способностью, чем молекулярный кислород.

ОБНАРУЖЕНИЕ ПРОДУКТОВ ФОТОРАЗЛОЖЕНИЯ ЖИДКОЙ ГИДРОПЕРЕКИСИ КУМОЛА ПО ИНФРАКРАСНЫМ СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

Для обнаружения продуктов фоторазложения жидкой гидроперекиси кумола была применена методика инфракрасных спектров поглощения, систематически используемая в нашей лаборатории для анализа продуктов фотохимических реакций [9]. Фоторазложение гидроперекиси произ-

водилось в кювете, сделанной из двух сильвиновых окошек толщиной 3 мм и диаметром 30 мм, между которыми помещалась кольцевая станиолевая прокладка толщиной 0,02 мм; окошки зажимались металлической оправой с винтовой резьбой. Такие окошки практически прозрачны как в инфракрасной (до 16 μ), так и в ультрафиолетовой области спектра. Капля гидроперекиси помещалась между окошками и при сжимании их оправой равномерно растекалась, заполняя весь объем. Источниками ультрафиолетового света служили две ртутно-кварцевые лампы ПРК-4, имеющие более интенсивное излучение у 253,7 mμ, чем лампа СВДШ-250. Две идентичные кюветы с гидроперекисью помещались на расстоянии 500 мм от ламп, причем одна из кювет прикрывалась стеклянной пластинкой,

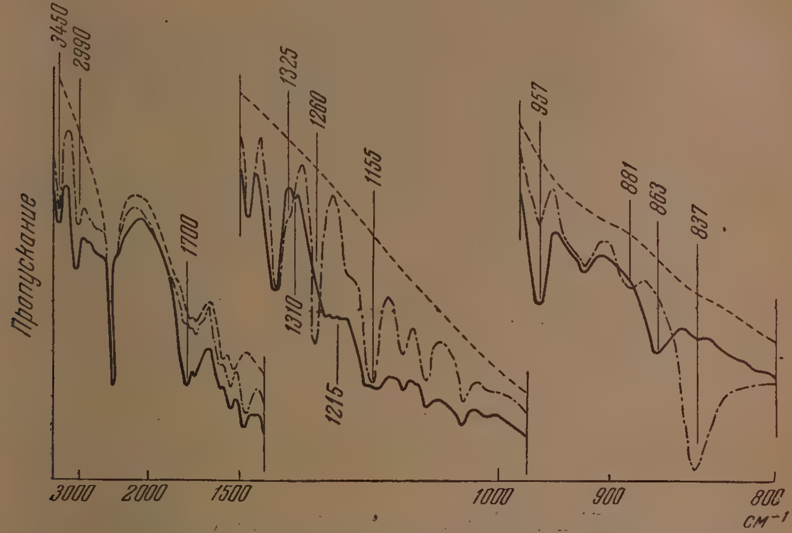


Рис. 3. Инфракрасные спектры гидроперекиси кумола (штрих-пунктир) и ее продукта фоторазложения (сплошная кривая)

поглощающей ультрафиолетовую радиацию короче 366 mμ. Во избежание нагревания кюветы обдувались воздухом комнатной температуры.

Через 1—2 мин. после начала освещения в кювете, не покрытой стеклянной пластинкой, начинали появляться пузырьки газа, количество которых при дальнейшем освещении быстро возрастало, и жидкость принимала желтоватый оттенок.

Спектральные измерения производились через 3, 10 и 40 мин. после начала освещения. Соответствующие кривые приведены на рис. 3—5. Сравнивая кривую поглощения продукта разложения гидроперекиси кумола (после 40 мин. освещения) с кривой поглощения диметилфенилкарбинола (сплошная и штрих-пунктирная линии на рис. 5), можно сделать вывод, что последний является основным продуктом распада гидроперекиси, так как его спектр почти не отличается от спектра продукта фоторазложения. Единственным существенным различием в спектрах является появление слабой полосы 1700 $см^{-1}$ в спектре продукта фоторазложения, которая, очевидно, относится к валентному колебанию связи C=O карбонильной группы. Небольшая интенсивность этой полосы говорит о том, что концентрация соединений, имеющих в структуре группу C=O, невелика; они, повидимому, являются побочными продуктами фоторазложения. Сопоставление частот гидроперекиси кумола, его продукта фоторазложения и раствора диметилфенилкарбинола в четыреххлористом углероде дано в таблице.

Наблюденные частоты в см$^{-1}$

Гидроперекись кумола (жидкость)		Продукт фоторазложения гидроперекиси		Диметилфенил-карбинол (раствор в CCl_4)		Интерпретация
837	о. с.	—		—		C—O—O—H деф.
—		863	ср.	863	ср.	C—O—H деф.
881	сл.	—		—		O—O вал.
913	сл.	911	сл.	911	сл.	
957	сл.	954	ср.	954	ср.	
1000	оч. сл.	1000	оч. сл.	1000	оч. сл.	
1030	ср.	1025	ср.	1025	ср.	
1070	ср.	1070	ср.	1070	ср.	
1105	ср.	1100	ср.	1100	ср.	
1155	о. с.	1155	о. с.	—		
—		1165	о. с.	1165	о. с.	C—O вал.
—		1215	ср.	—		(побочный продукт)
1260	с.	1245	с.	1250	с.	
1325	ср.	1310	ср.	1310	ср.	O—H деф.
1350	с.	1360	с.	1360	с.	
1435	ср.	1435	ср.	1435	ср.	
—		1700	сл.	—		C=O (побочный продукт)
2990	с.	2990	с.	2990	с.	O—H вал.
3430	с.	3430	с.	3430	с.	C—H вал.

Оценка интенсивностей полос дана в этой таблице в общепринятых обозначениях (о. с.— очень сильная, с.— сильная, ср.—средняя, сл.—слабая, оч. сл.—очень слабая).

На рис. 4 даны кривые поглощения гидроперекиси кумола, измеренные для чистой гидроперекиси (кривая *1*), и после освещения гидроперекиси ультрафилетовым светом в течение 3 мин. (кривая *2*), 10 мин. (кривая *3*) и 40 мин. (кривая *4*). Отметим, что в кювете, прикрытой стеклянной пластинкой, никаких спектральных изменений замечено не было даже после 5-час. облучения. На этом рисунке отчетливо видны последовательные изменения интенсивностей полос поглощения. Уже через 10 мин. исчезает полоса 881 см$^{-1}$, соответствующая валентному колебанию связи O—O, и появляется новая полоса 863 см$^{-1}$. Одновременно уменьшается интенсивность полосы 837 см$^{-1}$ (цепочки C—O—O—H) и увеличивается интенсивность полосы 957 см$^{-1}$. После 40 мин. освещения обе характерные полосы гидроперекиси (837 и 881 см$^{-1}$) исчезают полностью. Полоса 913 см$^{-1}$ при этом смещается до 911 см$^{-1}$. Таким образом спектральные изменения показывают, что ультрафиолетовый свет в наших условиях разлагает гидроперекись кумола с образованием главным образом диметилфенилкарбинола. Кроме того, выделяется газообразный продукт.

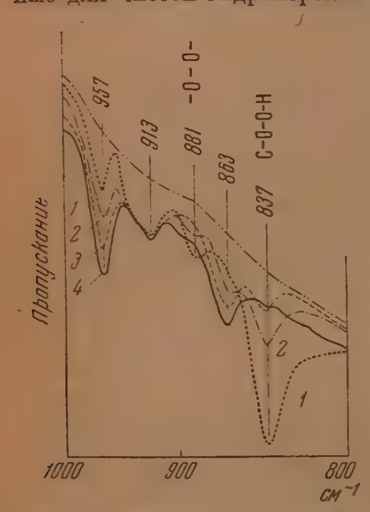


Рис. 4. Изменения в инфракрасном спектре гидроперекиси кумола при фоторазложении (*1* — до освещения; *2*,*3*,*4* — после 3, 10 и 40 мин. освещения)

Согласно литературным данным [1—3, 10—12], первым этапом фото- и термораспада гидроперекисей ROOH является разрыв связи O—O, энергия которой заметно меньше энергии связи C—O (для O—O 40 ккал [3], для C—O 90 ккал [3]*). Образующиеся в результате распада радика-

* По другим данным энергия связи O—O равна 66 ккал [2].

лы RO·и·OH вступают во взаимодействие с молекулами гидроперекиси. Например, для первых этапов термического распада паров гидроперекиси третичного бутила был предложен следующий механизм [12]:

$$ROOH \rightarrow RO\cdot + \cdot OH,$$
$$RO\cdot + ROOH \rightarrow ROH + ROO\cdot.$$

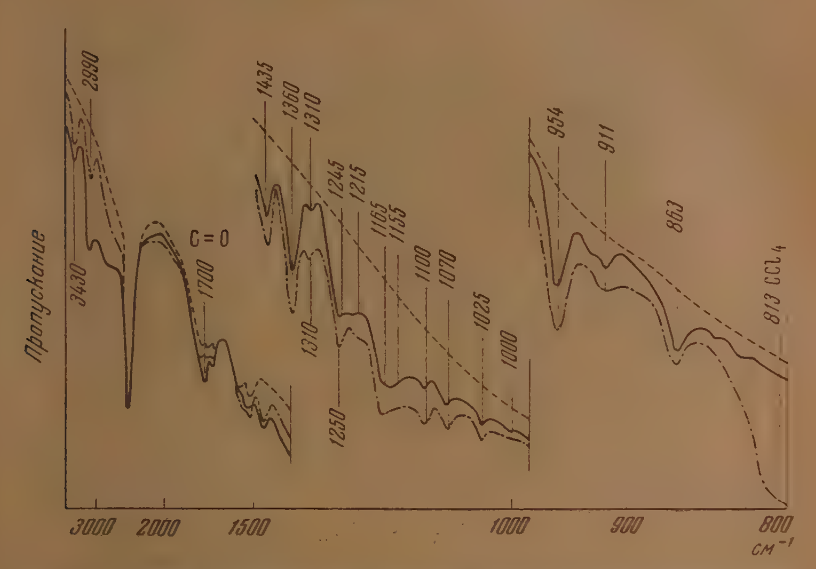


Рис. 5. Сравнение инфракрасных спектров продукта фоторазложения гидроперекиси кумола (сплошная кривая) и раствора диметилфенилкарбинола в четыреххлористом углероде (штрих-пунктир)

Для радикала RO· в случае распада гидроперекиси кумола была предложена, кроме того, побочная реакция [10]:

$$C_6H_5-C(CH_3)_2-O\cdot \longrightarrow C_6H_5-C(CH_3)=O + \cdot CH_3.$$

Механизм фотохимического разложения был впервые предложен на основе анализа конечных продуктов распада гидроперекиси третичного бутила Мартином и Норришем [1]. Этот механизм включает следующие основные этапы (через R обозначен радикал $CH_3-C(CH_3)_2-$):

$$ROOH \xrightarrow{h\nu} RO\cdot + \cdot OH$$
$$RO\cdot + ROOH \longrightarrow ROH + ROO\cdot$$
$$2ROO\cdot \longrightarrow 2RO\cdot + O_2$$
$$ROO\cdot + \cdot OH \longrightarrow ROH + O_2.$$

Конечными продуктами здесь являются спирт ROH и кислород. Кроме того, идут побочные реакции:

$$(CH_3)_3CO\cdot \longrightarrow (CH_3)_2C = O + \cdot CH_3.$$

Радикал $\cdot CH_3$, взаимодействуя с O_2, дает конечные продукты

$$CH_3OH,\quad HC\begin{matrix}{}^{\diagup\!\!\!\diagup O}\\ {}_{\diagdown OH}\end{matrix},\quad CO \text{ и } CO_2.$$

Основываясь на этих представлениях, мы можем в согласии с нашими данными предложить следующий механизм фотохимического разложения жидкой гидроперекиси кумола.

Квант ультрафиолетового света разрывает наиболее слабую связь —O—O— с образованием двух радикалов:

$$C_6H_5-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-O-O-H \xrightarrow{h\nu} C_6H_5-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-O\cdot + \cdot OH. \qquad (1)$$

Образующиеся радикалы взаимодействуют с имеющимися в избытке молекулами гидроперекиси, давая основной продукт фотораспада — диметилфенилкарбинол:

$$C_6H_5-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-OOH + C_6H_5-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-O\cdot \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_5-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-O-O\cdot + C_6H_5-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-OH. \qquad (2)$$

Новый радикал $R-O-O\cdot$ либо взаимодействует с радикалами $\cdot O-H$ по схеме (в жидкой фазе):

$$C_6H_5-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-O-O\cdot + \cdot O-H \longrightarrow C_6H_5-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-OH + O_2, \qquad (3)$$

либо выделяет атомарный кислород (в газовой фазе):

$$C_6H_5-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-O-O\cdot \longrightarrow C_6H_5-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-O\cdot + O. \qquad (4)$$

Возникшие на первом этапе радикалы $R-O\cdot$, кроме взаимодействия с молекулами гидроперекиси по (2), могут в небольшом количестве давать побочные продукты по схеме:

$$C_6H_5-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-O\cdot \longrightarrow C_6H_5-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=O + \cdot CH_3, \qquad (5)$$

$$C_6H_5-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-OOH + \cdot CH_3 \longrightarrow C_6H_5-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-O\cdot + CH_3OH. \qquad (6)$$

Таким образом, наши опыты показывают, что основным продуктом фоторазложения гидроперекиси кумола в наших условиях является диметилфенилкарбинол.

Две слабые полосы в спектре продукта фоторазложения гидроперекиси — 1700 см$^{-1}$ (группы C=O) и 1215 см$^{-1}$ (группы CH_3) — следует отнести за счет присутствия небольших количеств побочных продуктов.

СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЕ ФОТОРАЗЛОЖЕНИЕ ЖИДКОЙ ГИДРОПЕРЕКИСИ КУМОЛА

В качестве сенсибилизаторов фоторазложения гидроперекиси кумола нами была применена желтая кровяная соль: $K_4[Fe(CN)_6]$, которая вводилась в гидроперекись в виде взвеси. Фоторазложение проводилось в кювете, описанной в предыдущем разделе. Источником света служила лампа накаливания 200 W (при силе тока 16 A) с двойным рефлектором, фокусирующим весь свет лампы на кювету. Инфракрасная часть излучения лампы поглощалась водяным фильтром толщиной 150 мм. Кювета, кроме того, охлаждалась током воздуха комнатной температуры. Наличие разложения гидроперекиси определялось по инфракрасным спектрам поглощения, как это было описано выше.

Через 1,0—1,5 часа после начала освещения взвеси желтой кровяной соли в гидроперекиси наблюдалось появление пузырьков газа и постепенное пожелтение жидкости. В инфракрасном спектре взвеси после 6 час. освещения наблюдаются изменения, показанные на рис. 6. Эти изменения аналогичны изменениям, наблюдавшимся при разложении гидроперекиси кумола ультрафиолетовым светом.

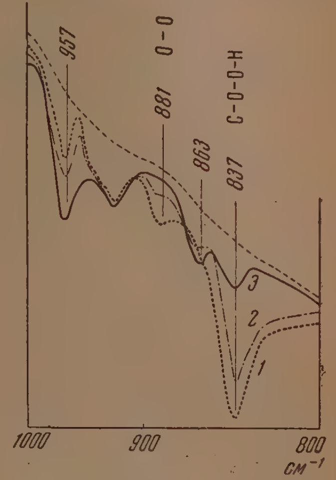


Рис. 6. Изменения в инфракрасном спектре гидроперекиси кумола при сенсибилизированном фоторазложении (*1* — исходный спектр, *2*, *3* — после 2 и 6 час. облучения)

Инфракрасный спектр взвеси желтой кровяной соли в гидроперекиси отличается от спектра чистой гидроперекиси кумола только наличием первой сильной полосы 2040 см$^{-1}$. Эта полоса принадлежит желтой кровяной соли, так как она присутствует и в спектре поглощения порошка этой соли.

Для проверки наличия сенсибилизации фоторазложения гидроперекиси кумола желтой кровяной солью были проделаны следующие опыты:

1. При тех же условиях производилось освещение кюветы с гидроперекисью без желтой кровяной соли. Никаких видимых и спектральных изменений в этом случае не наблюдалось.

2. Кювета с гидроперекисью и взвесью желтой кровяной соли лежала в темноте в течение 20 час. Никаких видимых и спектральных изменений также не было обнаружено.

На рис. 7 даны кривые пропускания для чистой гидроперекиси кумола, взвеси порошка желтой кровяной соли в гидроперекиси и насыщенного водного раствора желтой кровяной соли в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Поглощение взвеси в области длин волн, бо́льших 450 mμ, практически равно нулю (кривая *2* в этой области дает 82% пропускания, повидимому, лишь из-за рассеяния света взвесью). Начиная с 450 mμ, поглощение быстро увеличивается в сторону коротких длин волн. Перегиб кривой *2* у 350 mμ обусловлен, вероятно, тем, что часть

света проходит через кювету, минуя взвешенные частицы желтой кровяной соли.

Для проверки того, что эффект сенсибилизации разложения гидроперекиси возможен лишь при освещении светом из области длин волн, поглощаемых желтой кровяной солью, был проведен следующий опыт. Две тождественные кюветы со взвесью желтой кровяной соли в гидроперекиси освещались видимым светом на установке, одна — через фильтр OG-5, выделяющий область 530—700 mμ, другая — через фильтр BG-25, выделяющий область 360—500 mμ. После шестичасовой экспозиции эффект разложения был обнаружен только во второй кювете по появлению полосы поглощения 863 см$^{-1}$ и уменьшению интенсивности полосы 881 см$^{-1}$.

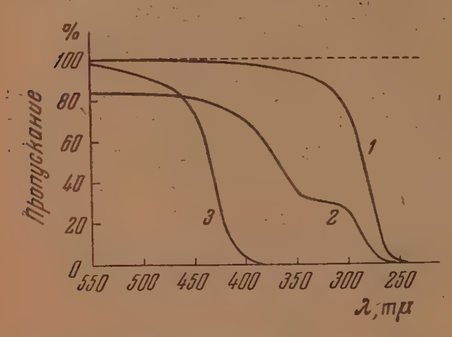


Рис. 7. Спектр поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях: *1* — жидкая гидроперекись кумола (слой 0,02 мм); *2* — взвесь порошка желтой кровяной соли в гидроперекиси (слой 0,02 мм); *3* — насыщенный водный раствор желтой кровяной соли (слой 10 мм)

Попытка применить в качестве сенсибилизаторов фоторазложения гидроперекиси кумола сульфированный фталоцианин меди не привела к успеху, отрицательный результат был также получен с окисью цинка. Едва заметные признаки разложения гидроперекиси наблюдались при освещении взвесей в гидроперекиси порошков красной кровяной соли и гематина.

Изменения, наблюдаемые в инфракрасном спектре гидроперекиси кумола при ее сенсибилизированном фоторазложении видимым светом в присутствии желтой кровяной соли, полностью совпадают с изменениями, наблюдавшимися в случае фоторазложения чистой гидроперекиси ультрафиолетовым светом (ср. рис. 4 и 6). Поэтому можно утверждать, что и в случае сенсибилизированного фоторазложения гидроперекиси кумола видимым светом образуется главным образом диметилфенилкарбинол, но механизм фоторазложения здесь иной; существенную роль здесь играют ионы железа [13].

В заключение выражаем глубокую благодарность акад. А. Н. Теренину, под руководством которого была выполнена данная работа.

ВЫВОДЫ

1. В продуктах фотохимического разложения паров гидроперекиси кумола, алексола и гипероля при помощи цветных индикаторов обнаружены радикалы, обладающие большей окисляющей способностью, чем молекулярный кислород.

2. Методом инфракрасных спектров поглощения исследованы продукты фоторазложения жидкой гидроперекиси кумола при освещении ультрафиолетовым светом. Показано, что основным продуктом фоторазложения является диметилфенилкарбинол.

3. Осуществлена сенсибилизация фоторазложения жидкой гидроперекиси кумола к видимому свету желтой кровяной солью. В случае сенсибилизированного фоторазложения основным продуктом также является диметилфенилкарбинол, хотя механизм реакции отличен от механизма фоторазложения гидроперекиси без сенсибилизатора.

Поступила
1.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. S. T. Martin, R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc. (A), **220**, 322, 1953.
2. W. A. Waters, Trans. Farad Soc., 62, 184, 280, 1946.
3. J. H. Raley, F. F. Rust, W. E. Vangham, Journ.. Amer. Chem. Soc., 70, 88, 1948; R. R. Brinton, D. H. Volman, Journ. Chem. Phys., **20**, 25, 1952.
4. Б. С. Непорент, ЖЭТФ, **21**, 172, 1951.
5. H. Kautsky, Ber., **64** 1610, 2053, 2446, 1931; 65, 401, 1932; **66**, 1588, 1933; Biochem. Zs., **291**, 271, 1937; Trans. Farad. Soc., **35**, 216, 1939; P. Prinsheim, H. Vogel, Naturwiss., **19**, 964, 1931.
6. R. G. Fraser, Molecular rays, Cambridge, 1931.
7. А. В. Карякин, А. Н. Теренин, Изв. АН СССР, Сер. физ., **13**, 9, 1939; А. В. Карякин, Журн. физ. химии, **3**, 1332, 1345, 1949; А. В. Карякин, А. Н. Теренин, Я. И. Калениченко, ДАН, **67**, 305, 1949; А. В. Карякин, Изв. АН СССР, сер. физ., **15**, 556, 1951; А. Н. Теренин, А. В. Карякин, ЖЭТФ, **21**, 107, 1951.
8. H. Hock, S. Lang, Ber., **77**, 257, 1944.
9. А. В. Карякин и В. А. Никитин, Журн. физ. химии, **27**, 1856, 1953; Изв. АН СССР, Сер. физ., **17**, 636, 1953.
10. G. H. Twigg, Disc. Farad Soc., **14**, 240, 1953.
11. К. И. Иванов, Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов, Гостоптехиздат, 1949.
12. F. Seubold, F. F. Rust, W. E. Vaughan, Journ. Amer. Chem. Soc., **73**, 18, 1951.
13. А. Н. Теренин, Сб. Совещание по кинетике химических реакций, Изд-во АН СССР, 1955.

К ВОПРОСУ О ТЕПЛОЕМКОСТИ РАСТВОРОВ

В. П. Скрипов

Теплоемкость можно определить производной по температуре от соответствующей термодинамической функции:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \qquad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p,$$

U — внутренняя энергия тела, H — энтальпия *. Со статистической точки зрения $U = \overline{E}$, $H = \overline{E}^*$, где E — энергия системы, зависящая от импульсов и координат всех молекул, а $E^* = E + pV$ учитывает, кроме того, потенциальную энергию внешних сил давления. Следовательно,

$$C_V = \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}\right)_V, \qquad C_p = \left(\frac{\partial \overline{E}^*}{\partial T}\right)_p.$$

Существует другое выражение для теплоемкости, впервые полученное Гиббсом [1] и не содержащее производной по температуре:

$$C_V = \frac{\overline{E^2} - \overline{E}^2}{kT^2},$$

аналогично

$$C_p = \frac{\overline{E^{*2}} - \overline{E^*}^2}{kT^2}.$$

Таким образом теплоемкость тела, помещенного в термостат, можно выразить через флуктуации энергии этого тела. Трактовка теплоемкости как индикатора флуктуаций энергии тела может оказаться плодотворной для целого ряда задач. Флуктуации энергии, в свою очередь, связаны с флуктуациями таких величин, как плотность, концентрация, намагничение и т. д., в зависимости от природы системы.

Рассмотрим гомогенный раствор, состоящий из m компонентов. Выделим в нем элемент объема ΔV, который при данной температуре содержит в среднем N_1^0 молекул первого сорта, N_2^0 молекул второго сорта и т. д. Из первого закона термодинамики в форме

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V, N_1, \ldots, N_m} dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, N_1, \ldots, N_m} + p\right] dV + \sum_{i=1}^{m} \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{T,\,V,\,N_{j\neq i}} d\overline{N}_i \tag{1}$$

получим следующее выражение для теплоемкости:

$$C_p = C_{p, N_1, \ldots, N_m} + \sum_{i=1}^{m} \left[\mu_i - T\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_V\right] \left(\frac{d\overline{N}_i}{dT}\right)_p \tag{2}$$

---

* Если рассматривать U и H как потенциалы, т. е. функции $U = U(S, V)$, $H = H(S, p)$, то C_V и C_p выражаются через вторые производные внутренней энергии и энтальпии по энтропии:

$$C_V = T / (\partial^2 U / \partial S^2)_V, \qquad C_p = T / (\partial^2 H / \partial S^2)_p.$$

Здесь $C_{p,N_1,\ldots,N_m}$ — теплоемкость при постоянном давлении и при неизменных числах молекул всех видов, μ_i — химический потенциал i-й компоненты в растворе*. Воспользуемся теперь известной формулой Гиббса [1] для флуктуаций числа частиц в растворе

$$\overline{N_i^2} - \overline{N}_i^2 = kT \frac{\partial \overline{N}_i}{\partial \mu_i}. \qquad (3)$$

Замечая, что $\frac{d\overline{N}_i}{dT} = \frac{\partial \overline{N}_i}{\partial \mu_i} \frac{d\mu_i}{dT}$ и используя (3), получим

$$\frac{d\overline{N}_i}{dT} = \frac{d\mu_i}{dT} \cdot \frac{\overline{N_i^2} - \overline{N}_i^2}{kT}. \qquad (4)$$

Тогда (2) примет вид

$$C_p = C_{p,N_1,\ldots,N_m} + \sum_{i=1}^{m} \left[\mu_i - T \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_V \right] \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_p \frac{\overline{N_i^2} - \overline{N}_i^2}{kT}. \qquad (5)$$

Сумма в выражении (5) представляет собой добавочную теплоемкость, связанную с флуктуациями концентрации в растворе. В дальнейшем нас будут интересовать двухкомпонентные растворы. О флуктуациях концентрации можно судить по интенсивности релеевского рассеяния света. Тогда (5) нужно относить к такому элементу объема ΔV, который фигурирует в теории релеевского рассеяния света. Теплоемкость раствора получим суммированием (5) по всему объему, считая флуктуации в отдельных элементах независимыми.

Связь между теплоемкостью раствора и флуктуациями концентрации в нем наглядно проявляется в критической области расслаивания. Давно известно явление критической опалесценции в растворах. Оно обусловлено именно ростом флуктуаций концентрации, как показал еще Смолуховский [2]. С другой стороны, в последние годы экспериментально обнаружено существование острого максимума теплоемкости в критической точке расслаивания [3—6], предсказанное В. К. Семенченко [7] в 1947 г. В работе [6] подробно исследована система триэтиламин — вода с нижней критической температурой ($t_{кр} = 19{,}30°C$). Было обращено внимание на то, что возрастание теплоемкости происходит в значительной области температур и концентраций, окружающей критическую точку. По мере удаления от критической концентрации величина максимумов теплоемкости убывает, теряется их острота, смещается температура максимума. Оптические наблюдения Фридлендера [8] и Кришнана [9] позволяют сделать вывод о сходном изменении интенсивности рассеянного света, а следовательно, и флуктуаций концентрации в критической области. На рис. 1 и 2 приведены наши данные по теплоемкости растворов триэтиламин — вода в зависимости от концентрации. Верхняя кривая рис. 1 построена по максимальным значениям теплоемкости. Максимум этой «кривой максимумов» соответствует критической концентрации (8,5 мол.% триэтиламина). Левая ветвь резко падает и имеет своим предельным значением теплоемкость чистой воды 18,0 кал/моль·град.; предельное значение правой ветви — теплоемкость чистого триэтиламина, равная, по нашему определению, 52,1 кал/моль·град. Несимметричный вид кривой объясняется малым молярным содержанием триэтиламина в смеси критического состава и большим различием в теплоемкостях компонент.

* Здесь использованы соотношения

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{T,V} = T \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{T,V} + \mu_i; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{T,V} = - \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{V,N_i}.$$

Нижняя кривая на рис. 1 дает зависимость C_p от концентраций смесей, взятых за 1° до расслаивания со стороны однофазного состояния. Вблизи критической концентрации и в этом случае наблюдается характерная особенность хода кривой.

Рис. 2 дает представление об изменении теплоемкости во всем интервале концентраций при температуре на 1° ниже критической. Начальный участок этой кривой в пределах точности наших измерений совпадает с нижней кривой на рис. 1, так как температуры расслаивания здесь мало отличаются друг от друга. На рис. 2 для сравнения проведена штрихами

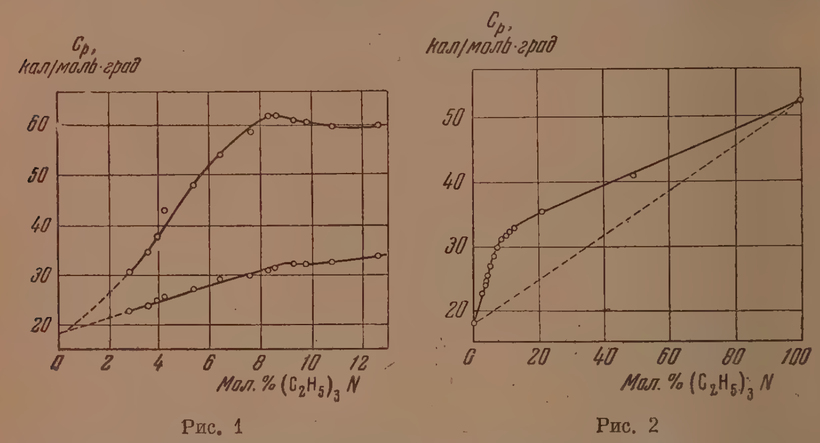


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Максимальные значения теплоемкости растворов триэтиламин — вода в зависимости от концентрации и значения теплоемкости за 1° до расслаивания

Рис. 2. Теплоемкость системы триэтиламин — вода при 18,3° С

аддитивная прямая, соответствующая ходу теплоемкости идеального раствора. Наибольшие отклонения экспериментальных значений от этой прямой наблюдаются вблизи критической концентрации. Аналогичную картину мы получили и для другой изученной системы нитробензол — гептан с верхней критической температурой ($t_{кр} = 19,0°$ С). На рис. 3 дана кривая теплоемкости в зависимости от концентрации при температуре 19,5°. Критический состав этой системы точно не был определен, но он близок к 50 мол.%.

В рассмотренных случаях связь между теплоемкостью и флуктуациями концентрации является очевидной. Все наблюдаемые аномалии обусловлены приближением к критическому состоянию. Представляет интерес качественная проверка формулы (5) для обычных растворов двух полностью смешивающихся жидкостей. М. И. Шахпароновым и Н. Г. Шленкиной [10] проделана работа по изучению релеевского рассеяния света некоторыми растворами органических жидкостей. Авторы установили, что интенсивность рассеяния света для систем метиловый спирт — бензол, метиловый спирт — хлорбензол, метиловый спирт — четыреххлористый углерод и др. имеет значительный плавный максимум в средней части интервала концентраций. Это свидетельствует о развитии флуктуаций концентрации в указанных растворах. Согласно изложенной выше точке зрения такой эффект должен сопровождаться ростом теплоемкости. Для этого, согласно [5], необходимо выполнение условий

$$\left[\mu_1 - T\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_V\right]\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_p > 0; \left[\mu_2 - T\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_V\right]\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_p > 0$$

или хотя бы одного из них.

Калориметрические опыты дали ожидаемый результат. Здесь приводятся наши данные по теплоемкости систем метиловый спирт — бензол,

Таблица 1

$CH_3OH — C_6H_6$

Мол. % CH_3OH	$C_p, \frac{кал}{моль \cdot град.}$	$\Delta C_p / C_p^{ид}$, %	C_V	$\Delta C_V / C_V^{ид}$, %
0	31,9	0	22,0	0
8,5	32,5	5,2	23,0	6,5
16,2	32,6	9,0	23,0	9,5
34,5	30,3	10,1	22,8	15,0
51,8	27,8	9,9	21,6	15,0
68,5	25,0	7,8	19,8	12,0
80,0	22,8	5,1	18,4	8,2
91,5	20,6	2,0	—	—
100	19,1	0	15,8	0

Таблица 2

Мол. % CH_3OH	$C_p, \frac{кал}{моль \cdot град.}$	$\Delta C_p / C_p^{ид}$, %	Мол. % CH_3OH	$C_p, \frac{кал}{мол. \cdot град.}$	$\Delta C_p / C_p^{ид}$, %
$CH_3OH — C_6H_5Cl$			$CH_3OH — CCl_4$		
0	35,8	0	0	31,1	0
13,0	35,2	4,8	19,0	30,9	6,9
29,1	34,0	9,7	41,0	28,5	8,8
49,8	29,9	9,1	51,0	27,2	8,8
67,5	26,0	6,1	68,5	24,6	7,4
100	19,1	0	85	21,7	3,8
			100	19,1	0

метиловый спирт — хлорбензол и метиловый спирт — четыреххлористый углерод, представленные в табл. 1 и 2. Теплоемкость измерялась при 20°С на применявшейся ранее установке [6]. Подъемы температуры в опытах составляли 0,12—0,14°. Все растворы были нам предоставлены Н. Г. Шленкиной и не отличались от тех, в которых изучалось рассеяние света. Характерной особенностью хода теплоемкости мы считаем отклонение от аддитивной прямой. Кривые теплоемкости для всех изученных систем имеют выпуклую форму, что позволяет говорить об относительном росте теплоемкости в средней части интервала концентраций. Мы вычислили всюду отношения $\Delta C_p / C_p^{ид}$, где $\Delta C_p = C_p - C_p^{ид}$, $C_p^{ид}$ — теплоемкость, найденная в предположении, что раствор является

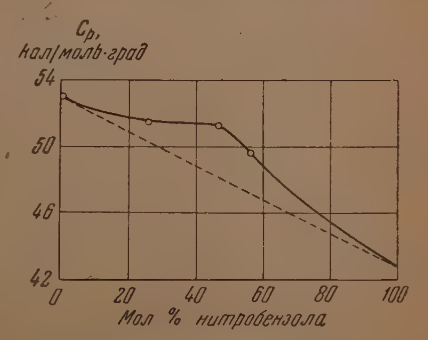


Рис. 3. Теплоемкость системы нитробензол—гептан при 19,5° С

идеальным. На рис. 4 построены графики величин C_p и ΔC_p в зависимости от концентрации для системы метиловый спирт — бензол. Для этой системы удалось рассчитать также теплоемкость при постоянном объеме, используя данные И. Г. Михайлова и А. А. Чисторазума [11] по плотности и адиабатической сжимаемости и данные Н. Г. Шленкиной

по температурному коэффициенту объемного расширения. Из табл. 1 и рис. 4, 5 видно, что для C_V относительный рост теплоемкости выражен более ярко, чем для C_p.

Для сопоставления с данными по релеевскому рассеянию света на флуктуациях концентрации более подходит теплоемкость при постоянном объеме, чем теплоемкость при постоянном давлении. Дело в том, что C_{p,N_1,N_2} в (5) существенно зависит от флуктуаций плотности, которые не играют значительной роли в рассеянии света интересующими

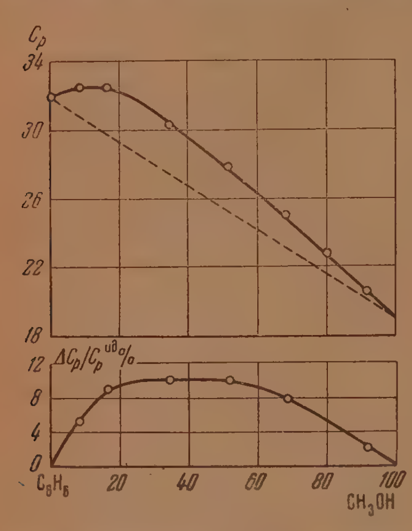


Рис. 4. Теплоемкость C_V и отступление от аддитивного хода теплоемкости для системы метиловый спирт—бензол

Рис. 5. Теплоемкость C_V и отступление от аддитивного хода теплоемкости для системы метиловый спирт—бензол

нас растворами, особенно при большом различии показателей преломления компонент раствора. Это видно из рис. 6, взятого из работы М. И. Шахпаронова и Н. Г. Шленкиной [10].

На рис. 6 построены графики для относительной интенсивности рассеяния света флуктуациями концентрации, флуктуациями анизотропии и флуктуациями плотности в системе метиловый спирт — бензол. За стандарт принималось рассеяние света четыреххлористым углеродом. Сравнение с этими данными наших результатов по теплоемкости (рис. 4,5) показывает их качественное соответствие. Относительный рост теплоемкости C_V имеет такой же характер зависимости от концентрации, как интенсивность света, рассеянного на флуктуациях концентрации. Для C_p соответствие получается более грубое, в силу причины, на которую мы указали выше. Сравнение оптических и калориметрических данных для двух других систем $C_6H_5Cl - CH_3OH$ и $CCl_4 - CH_3OH$ также подтверждает наличие связи между теплоемкостью и флуктуациями концентрации в растворе.

В качестве еще одного объекта исследования мы выбрали систему бензол — четыреххлористый углерод, для которой не наблюдается аномалии концентрационного рассеяния света, а следовательно, не должно быть и аномалии теплоемкости.

Мы нашли в литературе [12] данные по теплоемкости этой системы и провели свои измерения теплоемкости. Как видно из рис. 7, зависимость теплоемкости от состава с достаточной точностью изображается прямой линией. Кружками обозначены наши результаты, треугольниками — данные из [12].

В заключение заметим, что флуктуации концентрации не являются, конечно, единственной формой проявления флуктуаций энергии в растворе; поэтому связь между теплоемкостью и флуктуациями концентрации отражает лишь одну существенную сторону вопроса о теплоемкости растворов.

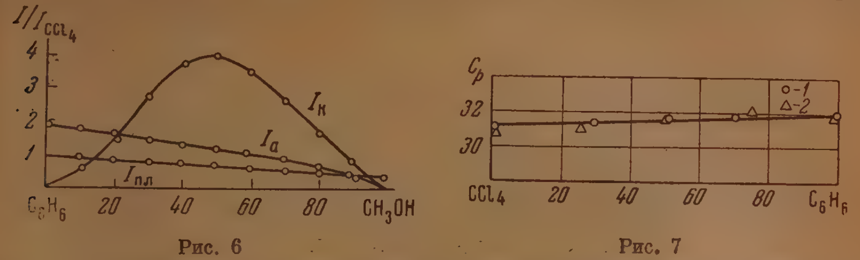


Рис. 6 Рис. 7

Рис. 6. Интенсивность рассеяния света системой метиловый спирт — бензол. $I_к$, $I_{пл}$, $I_а$ — интенсивности рассеяния на флуктуациях концентрации, плотности и анизотропии

Рис. 7. Теплоемкость системы бензол—четыреххлористый углерод; 1 — наши данные, 2 — данные Вильямса и Даниельса [12]

Благодарю проф. В. К. Семенченко за ценные советы и помощь в работе.

ВЫВОДЫ

1. Указано на связь, существующую между теплоемкостью растворов и флуктуациями концентрации в них. Такая связь с очевидностью проявляется в критической области расслаивания, но не ограничивается только этой областью, а имеет более общий характер.

2. Измерена зависимость теплоемкости от концентрации для растворов различной природы. Проведено качественное сопоставление полученных результатов с наблюдениями релеевского рассеяния света.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступила
24. I. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. В. Гиббс, Основные принципы статистической механики, Гостехиздат, 1946.
2. M. Smoluchowsky, Ann. d. Phys., 25, 205, 1908.
3. В. К. Семенченко и В. П. Скрипов, Журн. физ. химии, 25, 362, 1951.
4. К. Г. Хомяков, В. А. Холлер и М. А. Некрашевич, Журн. физ. химии, 25, 1470, 1951.
5. G. Jura, D. Fraga, G. Maki, J. H. Hildebrand, Proc. Nation Acad. Sci, 39, 19, 1953.
6. В. П. Скрипов и В. К. Семенченко, Журн. физ. химии, 29, 174, 1955.
7. В. К. Семенченко, Журн. физ. химии, 21, 1461, 1947.
8. J. Friedländer, Zs. phys. Chem., 38, 385, 1901.
9. R. S. Krishnan, Proc. Ind. Acad. Sci., A1, 211, 915, 1935.
10. М. И. Шахпаронов, Н. Г. Шленкина, ДАН, 96, 55, 1954; Журн. физ. химии, 28, 1922, 1954.
11. И. Г. Михайлов и А. А. Чисторазум, ДАН, 81, 779, 1951.
12. J. W. Williams, F. Daniels, Journ. Amer. Chem. Soc., 47, 1490 1925.

К ВОПРОСУ О ГИДРОЛИЗЕ СОЛЕЙ

В. В. Удовенко и Л. А. Введенская

Как известно, гидролиз солей сильных кислот и слабых оснований может быть выражен уравнением:

$$B^+ + H_2O \rightleftarrows BOH + H^+.$$

В этом случае в растворе появляется избыток ионов водорода. Соли же сильных оснований и слабых кислот дают в водных растворах избыток гидроксильных ионов. Так как количество гидролизовавшихся молекул соли равно количеству появляющихся в результате реакции ионов водорода или гидроксила, то концентрацией последних можно воспользоваться для вычисления константы гидролиза.

Константа гидролиза соли сильной кислоты и слабого основания равна:

$$K_г = \frac{K_в}{K_о}, \quad (1)$$

или

$$K_г = \frac{\beta^2}{1-\beta} c, \quad (2)$$

где $K_в$ — константа ионного произведения воды, $K_о$ — константа ионизации основания, β — степень гидролиза и c — концентрация соли.

Степень гидролиза может быть выражена как отношение числа гидролизовавшихся молекул соли к общему числу растворенных молекул:

$$\beta = \frac{[H^+]}{c}.$$

При помощи индикаторов концентрация ионов водорода может быть определена по уравнению [1]:

$$[H^+] = K_i \frac{\alpha}{1-\alpha} = K_i \varphi,$$

где K_i — константа перехода индикатора, α — доля общей концентрации индикатора, находящегося в кислотной форме, $1-\alpha$ — доля общей концентрации индикатора, находящегося в щелочной форме, φ — отношение кислотной формы индикатора к щелочной.

Отсюда

$$\beta = \frac{K_i \varphi}{c}. \quad (3)$$

Подставляя значения β из (3) в (2), получим:

$$K_г = \frac{K_i^2 \varphi^2}{c - K_i \varphi}. \quad (4)$$

Это уравнение позволяет вычислять константу гидролиза соли слабой одноосновной кислоты или основания, если известны константа перехода индикатора K_i и концентрация соли c. Уравнение (4) по виду аналогично тому, которое было получено В. И. Дуловой и Н. В. Востриловой [2] для вычисления констант ионизации кислот и оснований.

С целью экспериментальной проверки уравнения (4) нами были определены константы гидролиза некоторых солей в воде спектрофотомет-

рическим методом. Для этого использовались химически чистые соли: солянокислый гидроксиламин, азотистокислый калий, уксуснокислый калий и азотнокислый пиридин. Последний имел т. пл. 117° С. Растворы готовились на специально приготовленном бидистиллате.

Таблица 1

Соль	Константа ионизации кислоты или основания	Индикатор	Константа перехода индикатора	Концентрация соли	Константа гидролиза	
					найденная	вычисленная
Солянокислый гидроксиламин	$1,07 \cdot 10^{-8}$	Метилоранжевый	$2,84 \cdot 10^{-4}$	$8,9 \cdot 10^{-2}$	$9,07 \cdot 10^{-7}$	$9,42 \cdot 10^{-7}$
Азотнокислый пиридин	$2,04 \cdot 10^{-9}$	Метилоранжевый	$2,84 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$4,48 \cdot 10^{-6}$	$4,94 \cdot 10^{-6}$
Азотистокислый калий	$4,00 \cdot 10^{-4}$	Бромкрезол-пурпурный	$3,98 \cdot 10^{-7}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$2,64 \cdot 10^{-11}$	$2,52 \cdot 10^{-11}$
Уксуснокислый калий	$1,70 \cdot 10^{-5}$	Бромкрезол-пурпурный	$3,98 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$5,46 \cdot 10^{-10}$	$5,93 \cdot 10^{-10}$

Результаты измерения приведены в табл. 1. В таблице даны также литературные данные констант ионизации кислот и оснований [3] и констант перехода индикаторов. Для расчета использовались концентрации солей, при которых $\varphi = 1$. В последней графе таблицы для сравнения приведены константы гидролиза, вычисленные по уравнению (1). Как видно из таблицы, найденные и вычисленные значения констант гидролиза изученных солей близки между собой.

В случае гидролиза кислых солей слабых двухосновных кислот [4] концентрация ионов водорода в растворе будет определяться уравнением:

$$HA^- \rightleftarrows H^+ + A^{--}.$$

Значение константы ионизации этой реакции представляет собой вторую константу ионизации данной кислоты. Следовательно, уравнение (4) может быть использовано также для нахождения вторых констант ионизации кислот и оснований.

Для вычисления вторых констант ионизации двухосновных кислот уже известными способами необходимо знать первую константу ионизации кислоты, концентрацию кислой соли и концентрацию водородных ионов [4].

Вычисление же по уравнению (4) требует знания констант перехода индикаторов, которые уже известны для большинства из них, и концентрации соли при данном значении φ. Для расчетов пользуются концентрацией соли при $\varphi = 1$.

Нами были определены спектрофотометрическим методом константы ионизации некоторых двух- и трехосновных кислот и двухкислотных оснований в водных растворах.

Для работы были взяты химически чистые кислые соли: солянокислый хинин, бифталат калия и виннокислый калий. Натриевые же соли лимонной и фосфорной кислот, различной степени замещения, получались путем прибавления к растворам химически чистых кислот соответствующего количества раствора химически чистой щелочи. Затем эти растворы доводились до нужной концентрации. Азотнокислый анабазин, как и раньше [5], готовился из химически чистой азотной кислоты и анабазина, полученного из технического анабазинсульфата предложенным нами методом [6] и подвергшегося дополнительной тщательной очистке.

Результаты измерения последующих констант диссоциации приведены в табл. 2. Величины констант перехода использованных индикаторов [3]

Таблица 2

Соль	Концентрация соли	Индикатор	Константа перехода индикатора		Константа ионизации кислоты (основания)					
					найденная				литературные данные		
			K	pK	K_2	pK_2	K_3	pK_3	pK_3	pK_2	pK_3
Виннокислый калий однозамещенный	$7{,}2 \cdot 10^{-6}$	Метилкрасный	$2{,}00 \cdot 10^{-5}$	4,70	$5{,}6 \cdot 10^{-5}$	4,25	—	—	2,98	4,34	—
Бифталат калия	$8{,}0 \cdot 10^{-5}$	Метилкрасный	$2{,}00 \cdot 10^{-5}$	4,70	$5{,}0 \cdot 10^{-6}$	5,30	—	—	2,89	5,41	—
Лимоннокислый натрий однозамещенный	$2{,}3 \cdot 10^{-5}$	Метилкрасный	$2{,}00 \cdot 10^{-5}$	4,70	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	4,75	—	—	3,08	4,74	5,40
Лимоннокислый натрий двузамещенный	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$	Метилкрасный	$2{,}00 \cdot 10^{-5}$	4,70	—	—	$3{,}6 \cdot 10^{-6}$	5,44	3,08	4,74	5,40
Фосфорнокислый натрий однозамещенный	$1{,}4 \cdot 10^{-2}$	Ализарин красный	$3{,}20 \cdot 10^{-5}$	4,50	$7{,}3 \cdot 10^{-8}$	7,14	—	—	2,12	7,21	12,67
Фосфорнокислый натрий двузамещенный	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$	Тропеолин 000	$1{,}00 \cdot 10^{-8}$	8,00	—	—	$3{,}8 \cdot 10^{-13}$	12,41	2,12	7,21	12,67
Солянокислый хинин однозамещенный	$3{,}5 \cdot 10^{-4}$	Бромкрезолпурпурный	$3{,}98 \cdot 10^{-7}$	6,40	$4{,}5 \cdot 10^{-10}$	9,35	—	—	6,66	9,48	—
Азотнокислый анабазин однозамещенный	$2{,}2 \cdot 10^{-2}$	Бромкрезолпурпурный	$3{,}98 \cdot 10^{-7}$	6,40	$7{,}2 \cdot 10^{-12}$	11,14	—	—	4,81	—	—

и констант ионизации хинина, о-фталевой, винной, лимонной и фосфорной кислот [2] взяты из литературы. Первая константа ионизации анабазина была определена нами совместно с В. И. Дуловой [7].

Как видно из табл. 2, найденные константы ионизации кислот и оснований хорошо согласуются с литературными данными.

В недавно опубликованной статье, посвященной анабазину [8], Линнел рассматривает константы ионизации анабазина как кислоты по уравнениям:

$$BH^{+} \rightleftarrows B + H^{+}, \quad K_1 = \frac{[B][H^+]}{[BH^+]}$$

$$BH_2^{++} \rightleftarrows BH^{+} + H^{+}, \quad K_2 = \frac{[BH^+][H^+]}{[BH]_2^{++}},$$

где анабазин как двухкислотное основание обозначен буквой В.

В своей статье автор приводит лишь значение K_2. Относительно же константы K_1 он пишет, что ее значение примененным им методом определить нельзя и что, по его предположению, она должна быть близкой к значению константы пиперидина.

В настоящей статье, как и в предыдущей [7], нами приводятся значения констант ионизации анабазина как основания.

Если пересчитать значение константы ионизации пиперидина как кислоты на значение константы его как основания, то pK_1 будет равен 2,9. Это значение Линнел принимает как величину pK_1 для анабазина. Найденное же нами значение $pK_1 = 4{,}81$ [7]. Отсюда следует, что предположение Линнела не оправдывается и анабазин является более слабым основанием, чем пиперидин.

Если таким же образом пересчитать данные работы [8] для второй константы ионизации анабазина как основания, то pK_2 будет равен 10,79, в то время как экспериментально найденное нами значение $pK_2 = 11{,}14$.

Такое расхождение нужно объяснить тем обстоятельством, что Линнел работал с анабазином, имевшим показатель преломления $n_D^{25} = 1{,}5387$. По нашим данным [6], анабазин с таким показателем преломления содержит около 11% лупинина, более сильного основания, чем анабазин. Присутствие в анабазине более сильного основания, лупинина, который всегда содержится в анабазине при недостаточно тщательной его очистке, и приводит к понижению значения pK_2.

Как показали В. И. Дулова и Н. В. Вострилова [1], предложенным ими методом можно находить значения констант перехода индикатора, при отсутствии данных о величине константы ионизации кислоты. Это дает большие возможности для нахождения констант перехода индикаторов в неводных средах. Знание же последних позволяет применять уравнение (4) для нахождения констант сольволиза солей и вторых констант ионизации кислот и оснований в неводных растворителях.

Нами были проведены определения констант сольволиза некоторых солей в ацетоне как растворителе. Измерения проводились с индикатором нейтральный красный, константа перехода которого в ацетоне равна $K_i = 3{,}65 \cdot 10^{-6}$ [9]. В качестве солей были взяты β-нафталинсульфонокислый триметиламин и солянокислый лупинин, которые показывают в ацетоновых растворах кислую реакцию.

Результаты измерений приведены в табл. 3. В этой таблице помещены взятые из литературы [2] значение константы ионизации триметиламина и найденные нами значения констант ионизации лупинина в воде и ацетоне, а также триметиламина в ацетоне как растворителе [7]. В таблице также приведены концентрации соли при $\varphi = 1$ и константы сольволиза.

В случае однозамещенных солей двухкислотных оснований по формуле (4) можно найти их вторую константу ионизации в неводных раствори-

Таблица 3

Соль	Константа ионизации свободных оснований			Концентрация соли	Константа сольволиза
	вода	ацетон			
	pK	K	pK		
β-Нафталинсульфоновокислый триметиламин	4,13	$4,30 \cdot 10^{-6}$	5,37	$3,70 \cdot 10^{-4}$	$3,60 \cdot 10^{-8}$
Солянокислый лупинин	3,84	$3,06 \cdot 10^{-5}$	4,51	$3,80 \cdot 10^{-3}$	$3,50 \cdot 10^{-9}$

телях. Нами была определена вторая константа ионизации анабазина в ацетоне как растворителе в присутствии индикатора — нейтральный красный. Для этого надо знать величину константы перехода индикатора как основания. Использованное же нами ранее значение константы представляет собой константу перехода индикатора нейтральный красный как кислоты. Однако вычислить значение константы перехода индикатора как основания можно легко из константы его как кислоты по уравнению:

$$K_{io} = \frac{K_a}{K_{ik}},$$

если известна константа автопротолиза ацетона K_a [3]. Здесь K_{io} представляет собой константу перехода индикатора как основания, а K_{ik} — как кислоты. Константу автопротолиза ацетона можно легко найти из данных по сольволизу, приведенных в табл. 3, по уравнению:

$$K_c = \frac{K_a}{K_o}$$

где K_c — константа сольволиза, а K_o — константа ионизации основания.

Среднее значение $K_a = 1{,}30 \cdot 10^{-13}$. Отсюда значение константы перехода индикатора как основания в ацетоне будет:

$$K_{io} = \frac{1{,}30 \cdot 10^{-13}}{3{.}65 \cdot 10^{-6}} = 3{,}56 \cdot 10^{-8}.$$

Теперь можно рассчитать константу сольволиза однозамещенных солей анабазина, которая одновременно будет являться второй константой ионизации свободного анабазина в ацетоне.

В табл. 4 приведены расчеты второй константы ионизации трех однозамещенных солей анабазина с различными кислотами.

Таблица 4

Соль	Концентрация соли	Вторая константа ионизации анабазина	
		K_2'	pK_2
Монохлоргидрат анабазина	$9{,}20 \cdot 10^{-4}$	$1{,}38 \cdot 10^{-12}$	11,86
Монобромгидрат анабазина	$8{,}05 \cdot 10^{-4}$	$1{,}46 \cdot 10^{-12}$	11,83
Моноиодгидрат анабазина	$4{,}56 \cdot 10^{-4}$	$2{,}78 \cdot 10^{-12}$	11,56
		Среднее	11,75

В таблице даются концентрации соли в ацетоне при $\varphi = 1$ и значения онстант сольволиза солей, или второй константы ионизации анабазина, ычисленные по уравнению (4). Как видно из таблицы, значения второй онстанты ионизации анабазина, найденные по трем разным солям, хорошо согласуются между собой.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что по спектрофотометрическим данным можно вычисять константы гидролиза и сольволиза солей, используя для этого уравение, при помощи которого находятся константы ионизации кислот и снований.

2. Показана также применимость этого уравнения для вычисления оследующих констант ионизации многоосновных кислот и многокислотых оснований.

3. Найдено значение второй константы ионизации анабазина в воде и цетоне.

Киевский политехнический институт

Поступила 31.I.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. В. Карякин, Кислотно-основные индикаторы, Госхимиздат, М.—Л., 1951.
2. В. И. Дулова и Н. В. Вострилова, ДАН УзССР, 12, 14, 1948.
3. L.-B. II Erg. 1079; Ю. Ю. Лурье, Расчетные и справочные таблицы для химиков, Госхимиздат, 1947.
4. A. A. Neyes. Zs. phys. Chem., 11, 495, 1893; И. М. Кольтгоф, Применение цветных индикаторов, Научное хим.-тех. изд., Л., 1929.
5. В. В. Удовенко и Л. А. Введенская, Журн. общ. химии, 19, 965, 1949.
6. В. В. Удовенко, О. И. Гранитова и Л. А. Введенская, Журн. общ. химии, сб. II, 1124, 1953.
7. В. В. Удовенко, Л. А. Введенская и В. И. Дулова, Журн. общ. химии, 23, 2060, 1953.
8. R. H. Linnell, Journ. Amer. Chem. Soc., 76, 1391, 1954.
9. В. И. Дулова, ДАН УзССР, 2, 19, 1952.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА С ХЛОРНЫМ, БРОМНЫМ И ИОДНЫМ ОЛОВОМ

Ю. Н. Вольнов

Взаимодействие тетраэтоксисилана с галогенидами металлов почти не изучалось.

Указывалось на разложение тетраэтоксисилана при действии галогенидов алюминия и фосфора [1], Б. Н. Долгов и М. Г. Воронков [2] исследовали действие иодистого алюминия на гексаэтилсилоксан.

Целью настоящей работы являлось изучение систем, образуемых тетраэтоксисиланом с галогенидами олова, и разложения образующихся соединений.

Ввиду непрочности образующихся соединений при температуре выше 60° термический анализ систем тетраэтоксисилан—галогениды олова не мог дать положительных результатов. Неприменимы также для исследования методы изучения вязкости и электропроводности, так как в расплавленном и растворенном состояниях образующиеся соединения недостаточно устойчивы. Поэтому для их изучения был применен криоскопический метод, разработанный В. В. Удовенко [3].

Таблица 1*

Ион	Заряд Z	Радиус по Гольдшмидту в А°	$\frac{Z}{r^2}$	$\alpha \cdot 10^{24}$
Si . . .	+4	0,39	26,3	—
Sn . . .	+4	0,74	7,8	—
J	—1	2,20	0,21	6,05
Br . . .	—1	1,96	0,26	4,04
Cl . . .	—1	1,81	0,30	3,06
C_2H_5 . .	+1	—	—	3,91 [4]
O . . .	—2	1,32	1,15	0,57 [4]

* Поляризуемость C_2H_5 рассчитана по данным атомных рефракций углерода и водорода; поляризуемость кислорода по данным рефракции гидроксильного кислорода.

В результате исследования системы $(C_2H_5O)_4Si$— $SnCl_4$ установлено образование соединения $(C_2H_5O)_4Si \cdot SnCl_4$. Бромное и иодное олово прочных соединений с тетраэтоксисиланом в изученных условиях, повидимому, не образуют.

Интересно отметить, что разложение соединения $(C_2H_5O)_4Si \cdot SnCl_4$ при достижении температуры плавления идет самопроизвольно уже в отсутствие нагрева, что, повидимому, указывает на положительный тепловой эффект реакции.

Для объяснения особенностей разложения вышеуказанного соединения интересно сопоставить поляризующее действие и поляризуемость ионов и групп атомов, входящих в его состав (табл.1) [4].

Так как возникновение донарно-акцепторной связи при образовании вышеуказанных соединений возможно за счет неразделенных электронных пар иона кислорода, то с увеличением поляризующего действия присоединенного иона прочность ее должна увеличиваться.

Очевидно, что реакция диспропорционирования, наблюдающаяся при действии на тетраэтоксисилан хлористого кремния [5], невозможна в случае действия $SnCl_4$ и $AlCl_3$ ввиду значительно большего поляризующего действия иона кремния по сравнению с ионами олова и алюминия, что и подтверждается опытом.

Направление разрушения соединений при нагревании определяется поляризуемостью составляющих его ионов. С возрастанием поляризуемости связь ионов галогенов с ионами олова уменьшается (обратный ряд прочности). Так как поляризуемость иона кислорода меньше, чем хлора, брома или иода, то при нагревании от ионов олова отщепляются ионы галогенов, а донорно-акцепторная связь иона кислорода переходит в валентную. Одновременно происходит отщепление C_2H_5 от иона кислорода, что приводит к образованию хлористого этила. Реакция взаимодействия тетраэтоксисилана с хлорным оловом идет по схеме:

$$(C_2H_5O_4)Si + SnCl_4 \rightleftarrows (C_2H_5O)_4Si \cdot SnCl_4 = 4C_2H_5Cl + SiO_2 \cdot SnO_2.$$

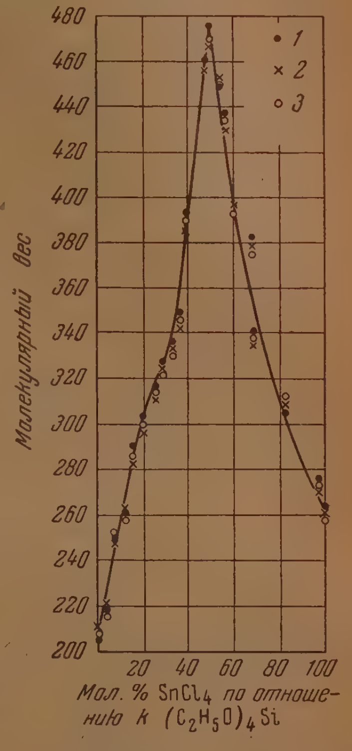
Отсутствие соединений тетраэтоксисилана с бромным и иодным оловом объясняется экранирующим эффектом ионов брома и иода [6]. Следует отметить, что нагревание смесей этих веществ не приводит к выделению бромистого или иодистого этила, как можно было бы ожидать по аналогии с действием хлорного олова, что, очевидно, связано с отсутствием в смеси продуктов присоединения исходных компонентов.

В работе применялись двукратно перегнанные хлорное и бромное олово. Иодное олово многократно перекристаллизовывалось из сухого бензола. Тетраэтоксисилан очищался пятикратной фракционированной перегонкой.

Для исследования систем тетраэтоксисилан — хлорное олово, тетраэтоксисилан — бромное олово и тетраэтоксисилан — иодное олово были рассчитаны навески компонентов систем и бензола так, чтобы определения понижения температур замерзания растворов производились при нескольких одинаковых моляльных концентрациях.

Определения производились в обычном криоскопе при помощи термометра Бекмана, но при этом сосуд криоскопа был изолирован от влаги воздуха.

Результаты опытов приведены на рисунке, из которого видно, что кривые молекулярный вес — соотношение числа молей $SnCl_4$ к числу молей $(C_2H_5O)_4Si$ имеют максимум при 50 мол.% $SnCl_4$, что соответствует составу соединения $(C_2H_5O)_4Si \cdot SnCl_4$.



1 — концентрация 0,1; *2* — концентрация 0,05; *3* — концентрация 0,025 *М*/1000 г

Данные по криоскопическому изучению систем $(C_2H_5O)_4Si—SnBr_4$ и $(C_2H_5O)_4Si—SnJ_4$ приведены в табл. 2.

Как видно из приведенных данных, нельзя сделать заключение об образовании устойчивых соединений $SnBr_4$ и SnJ_4 с тетраэтоксисиланом. Эти соединения не обнаружены и при препаративном их получении. Пониженные молекулярные веса, найденные для SnJ_4, вероятно, объясняются его диссоциацией на SnJ_2 и J_2.

Препаративное получение соединения $(C_2H_5O)_4Si$ и $SnCl_4$ заключалось в смешении компонентов при охлаждении, отделении образующихся кристаллов и продувки их сухим воздухом. Соединение $(C_2H_5O)_4Si \cdot SnCl_4$ получено также смешением паров хлорного олова и тетраэтоксисилана, находящихся в отдельных пробирках. Соединение

Таблица 2

Моляльная концентрация	0,1	0,5	Моляльная концентрация	0,05	0,025
Мол. % $SnBr_4$ по отношению к $(C_2H_5O)_4Si$	Найденн. молекул. вес	Найденн. молекул. вес	Мол. % SnJ_4 по отношению к $(C_2H_5O)_4Si$	Найденн. молекул. вес	Найденн. молекул. вес
12,0	232	235	10,2	251	250
16,1	246	245	21,2	298	296
22,1	262	263	29,9	335	340
27,2	273	274	41,1	379	371
32,4	284	282	50,0	415	421
44,4	312	310	60,2	452	449
50,0	338	331	69,9	500	499
51,1	348	341	81,1	541	529
70,2	373	370	91,2	560	530
85,5	408	402			

кристаллизовалось на стенках колбы, в которой находились пробирки. Этим путем получено наиболее чистое вещество, что видно по его температуре плавления, наиболее высокой из всех образцов вещества, полученных различными способами.

Свойства и результаты анализа соединения $(C_2H_5O)_4Si \cdot SnCl_4$ сведен в табл. 3.

Таблица 3

Свойства	Кристаллизация из жидкой фазы	Кристаллизация из паровой фазы
Температура плавления	69°	76°
» разложения	75—78°	76—78°
Найденный молекулярный вес (бензол) . . .	460	471
Содержание Cl % . . .	29,89	30,31
» Si % . . .	6,13	5,95
Рассчитанная формула .	$(C_2H_5O)_4Si \cdot SnCl_4$	

Вещество растворимо в бензоле, толуоле, галогенпроизводных, эфирах и спиртах (алкоголиз). Бесцветные кристаллы гидролизуются влагой воздуха. Разложение соединения велось таким образом, что объем выделяющихся газов мог быть точно измерен. Идентификация хлористого этила производилась получением этиламина. Анализ твердого остатка производился весовым путем. Полученные результаты сведены в табл. 4.

Таблица 4

Температура разложения	Начало разложения 76° Конечная температура 200°
Газообразные продукты разложения	При разложении 0,2 соединения выделилось 38,3 мл (в перерасчете на нормальные условия). Рассчитано по реакции 38,2 мл Получен действием раствора аммиака солянокислый этиламин
Твердые продукты разложения	Содержание SiO_2 28,41 » SnO_2 71,60 Потери при прокаливании % 0,02

Как видно из данных таблицы, разложение соединения на хлористый этил и смесь окислов кремния и олова протекает количественно.

ВЫВОДЫ

1. Криоскопическим методом изучены системы: тетраэтоксисилан — хлорное олово; тетраэтоксисилан — бромное олово; тетраэтоксисилан — иодное олово.
2. Обнаружено и выделено соединение хлорного олова с тетраэтоксисиланом.
3. Изучено термическое разложение выделенного соединения.

Технологический институт
холодильной промышленности
Ленинград

Поступила
18.II.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. H. N. Stokes, Amer. Chem. Journ., 14, 438, 545, 1893.
2. М. Г. Воронков, Б. Н. Долгов, Н. А. Дмитрова, ДАН, 84, 959, 1952.
3. В. В. Удовенко, Журн. общ. химии, 11, 276, 1941.
4. В. Хюккель, Теоретические основы орган. химии, т. II, ОНТИ, Ленинград, 1936.
5. Ю. Н. Вольнов, Журн. общ. химии, 17, 1428, 1947.
6. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, Госхимиздат, 1951.

АКТИВНОСТЬ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ТЕОРИИ АКТИВНЫХ АНСАМБЛЕЙ

I. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ

О. М. Полторак

После создания Н. И. Кобозевым [1] теории активных ансамблей и широкого изучения на ее основе каталитических и физических свойств разведенных слоев стало ясно, что атомы и их небольшие группировки, адсорбированные на поверхности кристаллов, играют существенную роль в гетерогенном катализе. Этот взгляд, высказанный сначала при рассмотрении свойств катализаторов, полученных нанесением активного вещества на неактивный адсорбент (адсорбционные катализаторы), был впоследствии распространен на всю область гетерогенного катализа, так как оказалось, что при переходе от сильно разведенных (атомизированных) слоев активного вещества к концентрированным (частично закристаллизованным) слоям не меняются ни строение активных центров, ни их активность [2], ни энергия активации [3], ни кинетические законы протекания каталитического процесса [4].

С точки зрения теории активных ансамблей и в случае кристаллических катализаторов активность обусловлена находящейся на поверхности атомной фазой, а кристаллы играют роль ее носителя и фиксатора.

Однако, несмотря на многочисленные аргументы, полученные в подтверждение такого взгляда на гетерогенные катализаторы, как на основе каталитических измерений, так и путем изучения физических свойств катализаторов [5], которыми вполне отчетливо показано различие свойств (например, магнитной восприимчивости и др.) кристаллического и каталитически активного вещества, существует неправильное представление о том, что областью применения теории активных ансамблей являются только разведенные слои адсорбционных катализаторов, а для кристаллических катализаторов атомная фаза всегда термодинамически и кинетически неустойчива и должна быстро переходить в кристаллическую.

Однако подобные свойства присущи только достаточно крупным и притом идеальным, но не «реальным» кристаллам. Одной из основных особенностей последних является то, что целый ряд их свойств, называемых структурно-чувствительными (электропроводность ряда полупроводников, люминесценция кристаллофосфоров, каталитические свойства и др.), обусловлен дефектами решетки и не характерен для идеально построенных кристаллов тех же веществ.

Уже давно оставлен взгляд на дефекты решетки как на случайные результаты условий получения кристаллов. В работах Вагнера и Шоттки и Френкеля [6] рассмотрен вопрос о равновесных (т. е. минимальных) концентрациях объемных микродефектов решетки, связанных с нерегулярным расположением отдельных атомов или ионов, и показана термодинамическая обязательность присутствия «дефектов по Шоттки» и «дефектов по Френкелю» (рис. 1) в любых кристаллах при достаточно высоких температурах. Статистическим механизмом их осуществления являются неизбежные флуктуации энергии отдельных частиц кристалла при достаточно высоких температурах (тепловой беспорядок).

В ряду таких дефектов атомную фазу на поверхности кристаллов можно рассматривать как новый тип дефектов поверхности решетки и назвать «дефектами по Кобозеву» (рис. 1).

В применении к адсорбции и катализу представление о подобных дефектах было также использовано Ф. Ф. Волькенштейном [7], однако без учета их числа на кристаллах различной структуры и без естественной связи с теорией активных ансамблей, основная идея которой состоит в утверждении каталитических свойств таких дефектов.

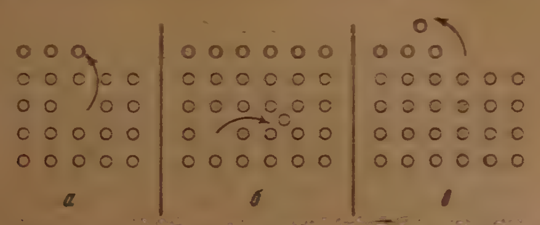


Рис. 1. Основные типы микродефектов в решетке: *а* — дефекты по Шоттки; *б* — дефекты по Френкелю; *в* — каталитически активные дефекты по Кобозеву

В настоящей работе рассмотрена термодинамика каталитически активных **«дефектов по Кобозеву»**.

Из общих соображений относительно неравновесных структур ясно, что термодинамическая оценка может дать только обязательную нижнюю границу возможных значений концентрации атомной фазы на поверхности реальных кристаллов. В действительности она может быть значительно выше. Однако эта трудность не является специфической трудностью термодинамики разбираемых дефектов, а неизбежно сопутствует всякому расчету равновесного числа дефектов реальных кристаллов, и с ней всегда встречаются при рассмотрении их различных структурно чувствительных свойств.

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ АТОМНОЙ ФАЗЫ И ЕЕ РАВНОВЕСИЯ С КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ

Атомной фазой мы будем называть совокупность адсорбированных на поверхности кристаллов отдельных атомов и их небольших группировок, не являющихся структурными элементами кристаллографических сеток или равновесных решеток (или совокупность дефектов поверхности решетки по Кобозеву). Отдельную атомную группировку мы будем называть ансамблем. Понятие фазы здесь используется не в смысле правила фаз, а аналогично трактовке поверхности вещества при термодинамическом анализе адсорбционных явлений. Формальное термодинамическое рассмотрение, позволяющее приписать атомной фазе определенный химический потенциал, дано ниже.

Термодинамический анализ условий равновесия атомной и кристаллической фаз имеет много общих черт с теорией [8] возникновения зародышей новых фаз и их равновесия с пересыщенными растворами.

Основная особенность такого рассмотрения состоит в том, что рассматривается равновесие только наиболее активных элементов системы. Зародыш кристалла находится в равновесии с пересыщенным раствором, который неравновесен относительно макрокристаллов. Аналогично этому атомная фаза на поверхности может находиться в равновесии с мельчайшими кристалликами, но вместе с ними не быть равновесной относительно крупных кристаллов. По законам гетерогенного равновесия высокая концентрация атомной фазы будет поддерживаться до тех пор, пока в системе существуют кристаллики данного (здесь—минимального) размера и свойств. Это позволяет, не рассматривая генезиса кристаллической фазы, считать ее заданной условиями получения и определять концентрацию атомной фазы, исходя из условия ее равновесия с наиболее активными (мелкими) кристалликами, присутствие которых устанавливается на опыте. В этом относительном смысле, применяемом также в теории возникновения новых фаз, понятие равновесия будет использоваться в дальнейшем.

Однако понятия атомной фазы и зародыша не совпадают, так как двух- и трехмерные зародыши, каждый в отдельности, являются термодинамически определенными индивидуумами с таким же и строго определенным расположением атомов, как и для макрокристаллической фазы, а каталитически активные дефекты не всегда обладают такими свойствами и могут термодинамически рассматриваться только как совокупность

частиц, аналогично газам или растворам. По этой причине нельзя дать термодинамической теории одномерных зародышей, но можно рассматривать одноатомные ансамбли как особые дефекты поверхности решетки или как элементы особой «фазы», аналогичной поверхностным растворам. Эта фаза пересыщена относительно макрокристаллов и равновесна с микрокристаллами.

Так как равновесная концентрация атомной фазы зависит от размера и свойств кристаллов, то ниже будут рассмотрены условия ее сосуществования с идеальными и реальными кристалликами размером вплоть до 20Å, присутствие которых (см. табл. 4) в реальных катализаторах доказано многочисленными рентгенографическими и электронографическими исследованиями [9, 10].

РАВНОВЕСИЕ АТОМНОЙ ФАЗЫ С ИДЕАЛЬНЫМИ КРИСТАЛЛАМИ РАЗЛИЧНЫХ РАЗМЕРОВ

Пусть путем разрушения целого числа слоев решетки, т. е. без нарушения идеальности строения объемной решетки кристалла, на его поверхности образовалась атомная фаза. Определим ее равновесную концентрацию, соответствующую двумерной упругости пара кристаллической фазы. При постоянной температуре и объеме равновесная конфигурация кристалла в целом (вместе с атомной фазой) характеризуется минимумом свободной энергии относительно возможных изменений конфигурации системы.

Если $\Delta F_{\text{ат}}$ — изменение свободной энергии при образовании атомной фазы, то ее равновесная концентрация может быть найдена из общего условия устойчивости структуры кристалла

$$\left(\frac{\partial \Delta F_{\text{ат}}}{\partial n_i}\right)_T = 0 \tag{1}$$

(где n_i — число молей атомной фазы на поверхности), которое можно записать в виде, оправдывающем отдельное термодинамическое рассмотрение атомной и кристаллической фазы:

$$\left(\frac{\partial \Delta F_{\text{ат}}}{\partial n_i}\right)_T = \Delta\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_T = \mu_{\text{ат}} - \mu_{\text{кр}} = 0, \tag{2}$$

где $\mu_{\text{ат}}$ — химический потенциал атомной фазы; $\mu_{\text{кр}}$ — химический потенциал кристаллической фазы.

Так как

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S,$$

то поставленная задача сводится к определению изменений внутренней энергии и энтропии при атомизации кристалла.

Изменение энтропии может быть найдено следующим образом. При атомизации энтропия меняется в основном за счет увеличения числа различных состояний, доступных атомной фазе («перестановочная энтропия»), и за счет изменения частот колебаний при переходе из решетки на поверхность («колебательная энтропия»). Здесь мы с достаточным приближением не рассматриваем энтропии поступательного движения дефектов. Если поверхность кристалла содержит M атомов, на которых распределено $m = n_1 N_0$ атомов аморфной фазы, то число способов размещения отдельных атомов атомной фазы

$$P_1 = \frac{M!}{(M-m)!\, m!},$$

где N_0 — число Авогадро, n_1 — число молей атомной фазы. При $M \gg m \gg 1$, т. е. $\alpha \ll 1$, соответствующем рассматриваемому случаю, применив формулу Стирлинга, легко получить для «перестановочной энтропии»

$$\Delta S'_{\text{атомиз}(1)} = -\Delta S'_{\text{конд}} = k \ln P_1 = k m_1 \ln \frac{M - m_1}{m_1} = n_1 R \ln\left(\frac{1}{\alpha_1} - 1\right),$$

$$\Delta S'_{\text{атомиз}(1)} \approx n_1 R \ln \frac{1}{\alpha_1},$$

где $\alpha_1 = m_1 / M$ — степень заполнения поверхности отдельными атомами.

При переходе атомов из решетки кристалла на его поверхность происходит изменение частот колебаний, что сопровождается изменением энтропии.

Для простейших решеток, построенных из отдельных атомов или ионов, спектр частот колебаний атомов решетки определяется законом Дебая

$$N(\nu)\,\Delta\nu = 9N\frac{\nu^2}{\nu_{\text{макс}}^3}\Delta\nu,$$

где $\nu_{\text{макс}}$ — максимальная частота, определяющая характеристическую температуру Дебая

$$\theta = \frac{h\nu_{\text{макс}}}{k}.$$

Из статистической термодинамики известно [11], что в этом случае термодинамические функции кристаллов определяются частотой $\nu_{\text{макс}}$. С точки зрения анализа термодинамических свойств $3N$ частот колебаний N атомов кристалла, распределенных по закону Дебая, эквивалентны одинаковым $3N$ частотам $\nu_{\text{макс}}$:

$$S_{\text{кол. реш}} = 3Nk\left\{\frac{4}{3} - \ln\frac{h\nu_{\text{макс}}}{kT} + \ldots\right\}.$$

При переходе из решетки в атомную фазу некоторые частоты колебаний атомов в плоскости, параллельной грани кристалла, окажутся сильно уменьшенными, соответственно уменьшению коэффициента квазиупругой силы, из-за отсутствия ближайших соседей, тогда как колебания, перпендикулярные грани, заметно не отличаются по частоте от колебаний поверхностных атомов решетки кристалла в этом же направлении. Для полиатомных ансамблей колебания в плоскости, параллельной грани кристалла, будут соответствовать частотам крутильных и деформационных колебаний. При переходе m атомов из решетки в атомную фазу изменение энтропии в первом приближении:

для одноатомных ансамблей $\Delta S''_{\text{атомиз (1)}} = mk\ln\left(\frac{\nu_{\text{макс}}}{\nu_1}\right)^2$,

для двухатомных ансамблей $\Delta S''_{\text{атомиз (2)}} = \frac{m}{2}k\ln\left(\frac{\nu_{\text{макс}}}{\nu_{\text{кр 2}}}\right)$,

где $\nu_{\text{кр2}}$ — частота крутильных колебаний двухатомного ансамбля на поверхности кристалла в плоскости, параллельной его грани; $\nu_{\text{макс}}$ — характеристическая частота колебаний кристалла по Дебаю; ν_1 — частота (дважды вырожденная) колебаний отдельного атома в плоскости, параллельной грани кристалла. Здесь принято, что остальные частоты (валентных) колебаний ансамблей заметно не отличаются от частот колебаний атомов в решетке.

Общее изменение энтропии при атомизации n_1 грамм-атомов из кристалла до одноатомных ансамблей на поверхности

$$\Delta S_{\text{атомиз (1)}} = \Delta S'_{\text{ат (1)}} + \Delta S''_{\text{ат(1)}} = n_1R\ln\frac{1}{\alpha_1} + n_1R\ln\left(\frac{\nu_{\text{макс}}}{\nu_1}\right)^2.$$

При образовании двухатомных ансамблей из m атомов на поверхности, содержащей M мест, они распределяются в виде $m/2$ отдельных частичек

$$P_2 = \frac{M!}{(M-m)!\,\frac{m}{2}!}.$$

Отсюда, учитывая приведенное выше изменение колебательной энтропии, получим при малых значениях m/M

$$\Delta S_{\text{атомиз (2)}} = k\ln P_2 + \frac{m}{2}k\ln\frac{\nu_{\text{макс}}}{\nu_{\text{кр 2}}} = \frac{n}{2}R\ln\frac{1}{\alpha_2} + \frac{n}{2}R\ln\frac{\nu_{\text{макс}}}{\nu_{\text{кр 2}}},$$

где $\alpha_2 = \frac{m}{2M}$ — молярная доля двухатомных ансамблей на поверхности

Аналогично предыдущему для трехатомных ансамблей

$$P_3 = \frac{M!}{(M-m)!\,\frac{m}{3}!},$$

$$\Delta S_{\text{атомиз (3)}} = \frac{n}{3}R\ln\frac{1}{\alpha_3} + \frac{n}{3}R\ln\frac{\nu_{\text{макс}}}{\nu_{\text{кр 3}}}.$$

Здесь $\nu_{кр\ 3}$ — частота крутильных колебаний трехатомного ансамбля относительно поверхности кристалла; $\alpha_3 = m / 3M$ — молярная доля трехатомных ансамблей на поверхности.

Выражения для P_2 и P_3 можно получить, рассматривая флуктуации распределения одноатомных ансамблей на поверхности. Учитывая вероятность того, что $m / 2$ атомов в областях, содержащих по два атома размером $2M / m$, займут места, смежные (для простого кубического кристалла — одно из четырех окружающих) другим произвольно расположенным $m / 2$ атомам, для P_2 получим

$$P_2 = \frac{M!}{(M-m)!\, m!}\left(\frac{2m}{M}\right)^{m/2}.$$

Это выражение совпадает с приведенным выше при соблюдении нашего условия $m \ll M$.

Приведенный анализ показывает, что изменение энтропии при переходе n грамм-атомов катализатора на поверхность в виде одно-, двух- или трехатомных ансамблей равно

$$\Delta S_{атомиз\ (1)} = nR \ln \frac{1}{\alpha_1} + nR \ln B_1(\nu); \qquad (4)$$

$$\Delta S_{атомиз\ (2)} = \frac{n}{2} R \ln \frac{1}{\alpha_2} + \frac{n}{2} R \ln B_2(\nu); \qquad (5)$$

$$\Delta S_{атомиз\ (3)} = \frac{n}{3} R \ln \frac{1}{\alpha_3} + \frac{n}{3} R \ln B_3(\nu) \qquad (6)$$

где $\alpha_1 = m / M$, $\alpha_2 = m / 2M$, $\alpha_3 = m / 3M$ — молярные доли одно-, двух- и трехатомных ансамблей на поверхности кристалла.

Общая степень заполнения поверхности атомной фазой

$$\alpha = \alpha_1 + 2\alpha_2 + 3\alpha_3 + \ldots$$

$B_1(\nu)$, $B_2(\nu)$, $B_3(\nu)$ — функции от частот колебаний атомов в решетке кристалла и в атомной фазе, равные

$$B_1(\nu) = \left(\frac{\nu_{макс}}{\nu_1}\right)^2, \quad B_2(\nu) = \left(\frac{\nu_{макс}}{\nu_{кр\ 2}}\right), \quad B_3(\nu) = \left(\frac{\nu_{макс}}{\nu_{кр\ 3}}\right)$$

(обозначения см. выше).

Приведенные формулы для энтропии атомизации достаточно точны только при малых степенях заполнения α, когда можно проводить расчеты для ансамблей каждого типа отдельно, пренебрегая площадью, занятой другими ансамблями, по сравнению со всей свободной площадью на поверхности кристалла. Так как число каталитически активных дефектов на поверхности обычно не превосходит долей процента (см. ниже), то выведенные соотношения в этих условиях являются достаточно точными.

Изменение внутренней энергии $\Delta U_{ат}$ при атомизации кристаллической фазы определяется теплотой сублимации λ' атомов с поверхности кристалла и энергией ε_i их присоединения на поверхность с образованием атомной фазы (рис. 2):

$$\Delta U_{ат} = -\Delta U_{конд} = n(\lambda' - \varepsilon_i),$$

где величины λ' и ε_i взяты с термохимическими знаками, обратными термодинамическим. Отсюда, изменение свободной энергии атомизации

$$\Delta F_{ат} = \Delta U_{ат} - T\Delta S_{ат} = n(\lambda' - \varepsilon_i) - T\Delta S_{ат}.$$

Используя формулы (4), (5) и (6) для изменений энтропии при образовании ансамблей и условие равновесия (2), легко найти равновесные концентрации ансамблей:

для одноатомных

$$\left(\frac{\partial \Delta F_1}{\partial n}\right)_T = (\lambda_1 - \varepsilon_i) - RT \ln \frac{1}{\alpha_1} - RT \ln B_1 = 0$$

или

$$\alpha_1 = B_1 e^{-(\lambda' - \varepsilon_1)/RT}; \tag{7}$$

для двухатомных ансамблей

$$\left(\frac{\partial \Delta F_2}{\partial n}\right) = (\lambda' - \varepsilon_2) + RT \ln \alpha_2^{1/2} - RT \ln B_2^{1/2} = 0$$

или

$$\alpha_2^{1/2} = B_2^{1/2} e^{-(\lambda' - \varepsilon_2)/RT}; \tag{8}$$

для трехатомных ансамблей аналогично

$$\alpha_3^{1/3} = B_3^{1/3} e^{-(\lambda' - \varepsilon_3)/RT}, \tag{9}$$

здесь ε_1 — энергия адсорбции 1 грамм-атома вещества в виде одноатомных ансамблей; ε_2 — энергия адсорбции 1 грамм-атома вещества с образованием двухатомных ансамблей; ε_3 — энергия адсорбции 1 грамм-атома вещества с образованием трехатомных ансамблей; λ_1' — теплота сублимации 1 грамм-атома из кристаллической фазы данного строения.

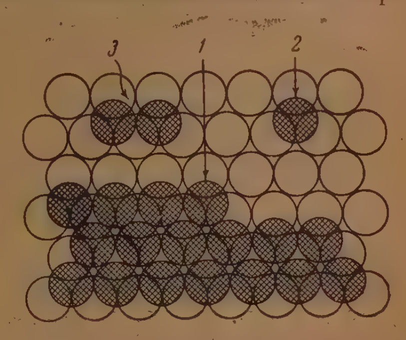


Рис. 2. Строение поверхности кристалла с плотнейшей упаковкой атомов (атомы верхнего слоя заштрихованы). *1* — атом с энергией отрыва λ; *2* — одноатомный ансамбль; *3* — двухатомный ансамбль

Величина λ' зависит от размеров кристаллов. По уравнению Гиббса—Томсона, применимому для кристалликов размером до 15—20 Å, для простой кристаллической формы

$$RT \ln \frac{p_r}{p_\infty} = \frac{2\sigma V}{r}, \tag{10}$$

где σ — поверхностная свободная энергия; p_r — упругость паров над кристаллом с радиусом вписанной сферы r; p_∞ — упругость пара над бесконечно большим кристаллом; V — молярный объем. Изменение упругости пара обусловлено понижением теплоты испарения с мелких кристаллов, что легко видеть из уравнения Клаузиуса — Клайперона, записанного в виде (предполагая, что пар — идеальный газ):

$$RT \ln \frac{p_r}{p_\infty} = \Delta\lambda = \lambda - \lambda'. \tag{11}$$

Из статистических соображений было показано [12], что это уравнение сохраняется для зародышей самого небольшого размера, вплоть до 15—20 Å.

Из уравнений (10) и (11) следует, что понижение энергии сублимации определяется размером кристалла и его поверхностной свободной энергией

$$\Delta\lambda = \frac{2\sigma V}{r}. \tag{12}$$

Величины ε_i зависят от энергии связи между атомами и структуры кристалла (координационного числа решетки и характера упаковки граней), а также его поляризационных свойств. Рассмотрим сначала наиболее простой случай неполярного кристалла. При сублимации кри-

сталла с координационным числом $\varkappa$ и энергией связи между атомами φ на N атомов кристалла разрушается $\frac{N}{2}\varkappa$ новых связей, и затрачивается энергия $\frac{N}{2}\varkappa\varphi$ (а не $N\varkappa\varphi$, так как каждая связь относится к паре атомов и не должна учитываться дважды). На один атом

$$\lambda = \frac{\varkappa}{2}\varphi \text{ или } \varphi = \frac{2\lambda}{\varkappa}.$$

При модельном рассмотрении кристалла атом на середине определенным образом недостроенной грани кристалла (рис. 2) окружен как-раз $\varkappa/2$ соседями, т. е. его отрыв сопровождается затратой λ на каждый атом, что широко используется в теории возникновения новых фаз [12].

Для металлов, кристаллизующихся, как правило, в гранецентрированной кубической (плотнейшей) или гексагональной решетках, $\varkappa = 12$ и в первом приближении

$$\lambda = 6\varphi; \quad \varphi = \frac{\lambda}{6}.$$

При адсорбции на грани с плотнейшей упаковкой атомов изолированный на поверхности атом окружен тремя соседями (рис. 2), а на тетрагональных гранях — четырьмя соседями. Однако для металлов такой простой подсчет по числу разрывающихся и образующихся связей дает завышенные значения энергии образования дефекта [13], так как в действительности эта энергия уменьшается за счет энергии поляризации решетки. Поэтому перевод атома из середины недостроенной грани металла на поверхность плотно упакованной грани меньше, чем

$$(6-3)\,\varphi = \frac{\lambda}{2},$$

а для перехода на тетрагональную грань меньше

$$(6-4)\,\varphi = \frac{\lambda}{3}.$$

В настоящее время нет приемлемого способа расчета энергии поляризации металлических кристаллов, в связи с чем мы вынуждены в общем виде ввести пока неопределенный коэффициент f_1, учитывающий эффект поляризации и характер упаковки грани. Тогда вместо точного выражения для энергии перехода из середины недостроенной грани на поверхность кристалла

$$\lambda - \varepsilon_1 = \frac{\lambda}{2f_1'} - \pi,$$

где π — функция, учитывающая эффект поляризации, а f_1' равно 1 или 1,5 (в зависимости от характера упаковки грани); приближенно можно принять

$$\lambda - \varepsilon_1 = \frac{\lambda}{2f_1},$$

где $f > 1$ при адсорбции на грань с плотнейшей упаковкой атомов, $f_1 > 1{,}5$ при адсорбции на тетрагонально упакованную грань.

Для мелких кристаллов величина λ понижена на $\Delta\lambda$ [см. уравнение (12)]. Это понижение λ при уменьшении размера кристалла связано со все

ольшим влиянием слабее связанных реберных атомов мелких кристаллов [12] и может быть определено по изменению их упругости пара.

При образовании двухатомных ансамблей на пару атомов дополнительно выигрывается энергия φ или $\lambda/6$, а для трехатомных на три атома 3φ или $\lambda/2$. Отсюда равновесные концентрации ансамблей на поверхности могут быть найдены из уравнений

$$\alpha_1 = B_1 \exp\left\{-\frac{\lambda}{2f_1RT} + \frac{4\sigma V}{l\cdot 4{,}2\cdot 10^7 RT}\right\}, \qquad (13)$$

де $f_1 > 1$ для граней с плотнейшей упаковкой; $f_1 > 1{,}5$ — для тетраонально упакованных граней; $l = 2r$ — ребро кристалла, равновесно сосуществующего с атомной фазой; σ выражено в эрг/см²:

$$\alpha_2^{1/2} = B_2^{1/2} \exp\left\{-\frac{\lambda}{2f_1RT} + \frac{4\sigma V}{l\cdot 4{,}2\cdot 10^7 RT} + \frac{\lambda}{12RT}\right\}; \qquad (14)$$

$$\alpha_3^{1/3} = B_3^{1/3} \exp\left\{-\frac{\lambda}{2f_1RT} + \frac{4\sigma V}{l\cdot 4{,}2\cdot 10^7 RT} + \frac{\lambda}{6RT}\right\}; \qquad (15)$$

ножитель $4{,}2\cdot 10^7$ соответствует переходу от эрг к калориям.

На «моль» двух- и трехатомных ансамблей

$$\alpha_2 = \frac{B_2}{B_1^2}\alpha_1^2 e^{\lambda/6RT}; \qquad (16)$$

$$\alpha_3 = \frac{B_3}{B_1^3}\alpha_1^3 e^{\lambda/2RT}. \qquad (17)$$

Для расчета величин α_1 по этим формулам необходимо оценить поерхностную энергию твердых тел. Величины теплот сублимации λ, моярные объемы V и поверхностное натяжение (для жидких) металлов, рименяемых обычно в катализе, приведены в табл. 1.

Таблица 1

оверхностные натяжения, удельные объемы, температуры плавления и теплоты испарения металлов, применяемых в катализе

	Ag	Au	Cu	Fe	Ni	Cr	Zn	Pt
жидк, эрг/см²	800	1130	1120	940	1560*	—	740	1820
, см³	10,3	10,2	7,2	7,2	6,6	7,2	9,2	9,1
пл, °C	960	1063	1084	1535	1455	1800	420	1773
ккал/г-атом	62,7	85,0	75,9	87,7	86,5	73,0	29,2	116,7

* Для твердого α-Ni.

Для твердых тел величины σ_i выше и могут быть различными для азных граней. Последнее для нас несущественно, так как для идеально граненных кристаллов по принципу Кюри-Вульфа

$$\frac{\sigma_i}{r_i} = \text{idem}, \qquad (18)$$

то эквивалентно постоянству $\Delta\lambda$ для различных граней [см. уравнеие (12)], так как $\Delta\lambda$ определяется тем же отношением σ_i/r_i. Данные по оверхностным энергиям твердых тел очень немногочисленны. Для зо-

лота при температуре плавления σ изменяется на $\Delta\sigma = 10$ эрг/см² [14]
а для твердого золота

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right) \approx -0{,}3 \text{ эрг/см}^2 \text{ град}.$$

Так как металлы, применяемые в катализе (кроме Pt), довольн
близки по своим поверхностным энергиям (табл. 1), то в порядк
оценки, принимая для всех металлов то же значение температурног
коэффициента, получим

$$\sigma_{\text{тв}} \approx \{\sigma_{\text{жидк}} + 0{,}3\,(T_{\text{пл}} - T)\} \text{ эрг/см}^2. \quad (19$$

Число дефектов по Кобозеву на мелких кристаллах больше, чем дл
крупных, в ψ раз, где

$$\psi = e^{\Delta\lambda/RT} = \exp\left\{\frac{4\sigma_{\text{тв}} V}{l\cdot 4{,}2\cdot 10^7 RT}\right\}. \quad (20$$

Для большинства металлов (кроме Pt), применяемых в катализ
$\sigma_{\text{тв}} \sim 1400-1200$ эрг/см², молярный объем $V \sim 9$ см³. Величины lg
(ψ — относительная концентраци атомной фазы, равная отношени концентрации атомной фазы н данном кристалле к концентраци атомной фазы на бесконечно боль шом кристалле), вычисленны по уравнению (20) для $T = 50$0 при указанных σ и V, при ведены на рис. 3. Отдельно при ладают данные для платины, об чением особенно высоким зна $\sigma_{\text{тв}} \sim 2200$ эрг/см² рхностной энерги ния этих данных. Из рассмотре предельно малых видно, что дл концентрация атомной кристаллико сячи и десятки тысяч фазы в ты выше, чем для крупных (для Pt лов, тогда как при $l \sim$ кристал а для Pt при $l \sim 10^{-5}$ см 10^{-6} см кая же, как и на более кр на та кристаллах. упны

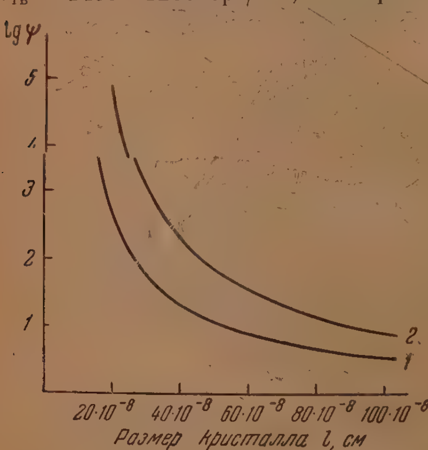


Рис. 3. Относительные концентрации атомной фазы (ψ) на идеально ограненных кристаллах различных размеров l, при $T = 500°$ К. Кривая 1 — по уравнению $\lg\psi = \frac{5{,}22}{10^7\cdot l}$ для металлов обычного типа с $\sigma_{\text{тв}} \approx 1400$ эрг/см², $V \sim 9$ см³; кривая 2 — по уравнению $\lg\psi = \frac{9{,}0}{10^7\cdot l}$ для платины

Равновесная концентр атомной фазы на крупных иде ных кристаллах, равная для од атомных ансамблей

$$\alpha_1 = B_1 e^{-\lambda/2 f_1 RT}, \quad (2$$

очень мала и с учетом ψ может достигать каталитически едва ощу
мых значений только для металлов с относительно невысокими λ (
пример, Zn) при адсорбции на тетрагонально упакованных гран
($f_1 = 1{,}5$).

Для расчета величин α_i нужно оценить B_i. Так как частоты кр
тильных колебаний и смещения атома на поверхности значительно ни
частот валентных колебаний, близких к $\nu_{\text{макс}}$, то, принимая в поряд
оценки

$$\left(\frac{\nu_{\text{макс}}}{\nu_1}\right)^2 \sim \frac{\nu_{\text{макс}}}{\nu_{\text{кр}}} \sim 100,$$

получим $B_1 \sim 10$, $B_2 = B_3 \sim 10$, в согласии с данными [15] для об
емных дефектов решетки.

РАВНОВЕСИЕ АТОМНОЙ ФАЗЫ С РЕАЛЬНЫМИ КРИСТАЛЛАМИ КАТАЛИЗАТОРОВ

Проведенный выше расчет показывает, что концентрация атомной зы на поверхности сильно зависит от размера и поверхностной энер- и кристаллов. Внешний облик реального макрокристалла, в отличие от еального, еще не отображает истинного размера его граней (l), опре- ляющего изменение теплоты сублимации на $\Delta\lambda$. Поверхность реаль- го кристалла покрыта микротрещинами, дающими мозаику с периодом 10^{-3} до 10^{-7} см [16], [17], что эквивалентно l от 10^{-3} до 10^{-7} для еальных кристаллов. Это явление было открыто при изучении отраже- я монохроматических рентгеновских лучей от макроскопически гладких аней кристаллов и в настоящее время может считаться вполне досто- рно установленным [17].

В отличие от идеального, реальный кристалл не характеризуется вновесностью внешней формы огранения, определяемой условием

$$\Sigma\sigma_i S_i = \text{миним.} \tag{22}$$

следующим отсюда принципом Кюри — Вульфа [уравнение (18)].

В неравновесном кристалле присутствуют грани с повышенными смысле уравнения (22)] значениями σ_i, так как на начальных ступе- х генезиса кристаллов такие грани часто возникают и растут с наи- льшей вероятностью.

По своему строению реальные кристаллы катализаторов достаточно изки к произвольно расколотым идеальным кристаллам. На поверх- сти агрегатов реальных кристаллов появляются всевозможные беспоря- чно ориентированные кристаллографические грани с характерным для х расположением атомов и весьма различными геометрическими и ергетическими свойствами.

Для ионных кристаллов имеется довольно значительный теоретиче- кий и опытный материал по определению свойств различных как «равно- сных», так и «неравновесных» граней. По теории ионных решеток рна и Штерна [18] для кристаллов типа NaCl

$$\frac{\sigma_{110}}{\sigma_{100}} = 2,5, \quad \frac{\sigma_{111}}{\sigma_{100}} = 5,8.$$

работе [16] приведена таблица значений σ_i для различных граней CaF_2 $SrCl_2$, где $\sigma_{мин}$ и $\sigma_{макс}$ отличаются в 3,5 — 4,5 раза.

Эти данные в общих чертах подтверждены на опыте. По В. Д. Куз- цову [19] поверхностная энергия бугорчатых поверхностей в 1,5 — 2,5, для неправильно ступенчатых поверхностей в 2,5 — 3,5 раза выше, чем я зеркально гладких поверхностей кристалла NaCl (из опытов по алыванию). Там же приведены данные по теплотам растворения сильно змельченного NaCl, приводящие к значениям σ в 2,5 раза выше, чем расчету Борна и Штерна, и в 4 раза выше, чем для жидкого NaCl.

Подобные соотношения имеют место и для решеток металлов. В связи этим при вычислении $\Delta\lambda$ для реального кристалла необходимо учесть о повышенную поверхностную энергию

$$\sigma_{\text{реальн. кр}} = f_2 \sigma_{\text{жидк}}, \tag{23}$$

де f_2 для идеального кристалла равно $1+0,3\ \Delta T$, а для реального ожет доходить до 3—4. Величина f_2 не является вполне определенной арактеристикой вещества, а зависит от условий его получения и яв- яется термодинамическим критерием неравновесности огранения кри- алла, характеризуя его «врожденные» макродефекты структуры.

Неопределенность величины f_2 не является недостатком термодинамического метода анализа, а определяется тем, что реальные кристаллы, в отличие от идеальных, не имеют точных, наперед заданных свойств и меняют их в зависимости от условий получения: они могут обладать или не обладать каталитической активностью, могут иметь весьма различную электропроводность (для полупроводников) или люминесцентную активность (для кристаллофосфоров).

Таким образом для реального кристалла катализатора вместо (12) получим

$$\Delta\lambda_p = \frac{2f_2\sigma V}{l\cdot 4{,}2\cdot 10^7}, \tag{24}$$

где $f_2 \sim 3$—4, а l соответствует периоду мозаичной структуры кристалла, что обычно меньше рентгенографически определимого линейного размера кристаллика.

Для различных кристаллов изменяется не только теплота сублимации, но и теплота адсорбции, так как зародышевые микротрещины и неравновесные, неплотно упакованные грани обладают энергией адсорбции выше, чем для плотно упакованных граней.

При учете всех зародышевых микротрещин, неравновесных, неплотно упакованных граней, наличие которых для мелких кристалликов показано электронографически, можно считать, что вся атомная фаза (степень заполнения поверхности обычно не превосходит долей процента) располагается на местах с энергией адсорбции более высокой, чем на идеальных плотно упакованных гранях. В среднем для реальных кристаллов с достаточным основанием можно принять $f_1 \sim 1{,}5$, так как реальные кристаллы металлов содержат достаточное количество тетрагонально упакованных элементов граней.

Равновесная концентрация атомной фазы на поверхности реального кристалла может быть вычислена по уравнению

$$\alpha_1 = B_1 \exp\left\{-\frac{\lambda}{2f_1RT} + \frac{4f_2\sigma_m V}{l\cdot 4{,}2\cdot 10^7\, RT}\right\} \tag{25}$$

и уравнениям (16) и (17), где в оптимальном для катализа случае $f_2 \sim 4$, $f_1 \sim 1{,}5$.

Для реальных кристаллов, в соответствии с их повышенной свободной поверхностной энергией, концентрация атомной фазы намного выше, чем для крупных кристаллов.

Величины ψ_p, определяющие увеличение концентрации атомной фазы на мелких кристаллах, вычисленные по уравнению:

$$\psi_p = e^{\Delta\lambda_p/RT} = \exp\left\{\frac{4f_2\sigma V}{l\cdot 4{,}2\cdot 10^7\, RT}\right\}, \tag{26}$$

для $T = 750°$K, $f_2 = 4$, $\sigma = 1300$ эрг/см^2, $V = 9$ см^3 и l от 20 до 200 Å и для платины при $\sigma = 2200$ эрг/см^2 приведены в логарифмическом масштабе на рис. 4, из которого видно, что для реальных кристаллов ψ_p может достигать огромных значений 10^6—10^{10}.

В табл. 2 приведены α_i для ряда металлов при $f_1 = 1{,}5$. Хотя эти данные имеют только оценочный характер и не могут быть прямо сопоставлены со свойствами обычно неравновесных катализаторов, из рассмотрения их видно, что равновесная при данной структуре кристаллов концентрация атомной фазы на поверхности, вычисленная по уравнениям (25) и (16), при температуре получения катализаторов 500—750 °K может достигать значений, способных объяснить весь каталитический эффект вещества, если считать, что каталитический эффект связан с атомными ансамблями на поверхности, так как число активных центров на

Таблица 2

Термодинамически равновесные концентрации одно- и двухатомных ансамблей на поверхности реальных кристаллов различного размера для Ni, Cu, Pt, Fe при 750 °K и $f_1 = 1{,}5$

Катализатор	f_2	Степень заполнения поверхности в %					
		Одноатомные ансамбли			Двухатомные ансамбли		
		20Å	30Å	40Å	20Å	30Å	40Å
Ni	3	$10^{-1,2}$	$10^{-2,6}$	$10^{-3,3}$	$10^{-1,2}$	10^{-4}	$10^{-5,4}$
	4	$10^{+0,2}$	$10^{-1,7}$	$10^{-2,6}$	Велика	$10^{-2,4}$	10^{-4}
Cu	3	$10^{-0,4}$	$10^{-1,7}$	$10^{-2,4}$	$10^{-0,1}$	$10^{-2,7}$	10^{-4}
	4	$10^{+0,8}$	$10^{-0,9}$	$10^{-1,7}$	Велика	$10^{-1,1}$	$10^{-2,7}$
Pt	3	1,0	$10^{-2,8}$	$10^{-4,1}$	Велика	10^{-3}	$10^{-4,6}$
	4	Велика	$10^{-0,9}$	$10^{-2,8}$	»	$10^{-0,2}$	10^{-6}
Fe	3	$10^{-1,9}$	$10^{-3,1}$	$10^{-3,7}$	$10^{-2,6}$	10^{-5}	$10^{-6,2}$
	4	$10^{-0,7}$	$10^{-2,3}$	$10^{-3,1}$	$10^{-0,2}$	$10^{-3,4}$	10^{-5}

поверхности также обычно не превосходит долей процента от полного числа атомов на поверхности. Интересно проследить зависимость от температуры числа каталитически активных центров.

При понижении температуры равновесная степень заполнения поверхности атомной фазой должна быстро падать, однако с понижением температуры очень быстро падает и скорость процессов перераспределения в твердых телах, которая пренебрежимо мала при $T_{кр} < 0{,}3\,T_{пл}$, равной для металлов, применяемых в катализе 500—700°K, в связи с чем катализаторы оказываются практически устойчивыми системами с заторможенным высокотемпературным равновесием атомной фазы. При очень высоких температурах концентрация атомной фазы на поверхности может достичь столь высоких значений, что с достаточной скоростью пойдут процессы перестройки реальных кристаллов с «залечиванием» дефектов и застройкой граней с наиболее высокими значениями σ. В результате подобного генезиса кристаллической фазы равновесная концентрация атомной фазы также начнет понижаться. Благодаря этому может существовать оптимум по температуре приготовления катализатора. Подобные закономерности были констатированы в ряде работ [20] для порошков Cu и Ag, хотя наблюдаемые при этом эффекты несколько сложнее рассматриваемых нами равновесных соотношений.

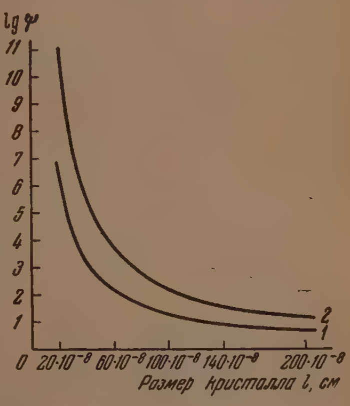


Рис. 4. Относительные концентрации атомной фазы ψ на реальных кристаллах различных размеров при $T = 750$°K и $f_2 = 4$; кривая 1 по уравнению $\lg\psi = \frac{12{,}9}{l \cdot 10^7}$ для металлов, $\sigma_{тв} \approx 1300$ эрг / см², и $V = 9$ см³ кривая 2 по уравнению $\lg\psi = \frac{21{,}8}{l \cdot 10^7}$ для платины $\sigma_{тв} \approx 2200$ эрг / см², $V = 9$ см³

Естественно, что подобные закономерности будут наблюдаться, только если при какой-либо температуре достигается равновесие атомной и кристаллической фаз. Во многих случаях, связанных с проведением

операций типа восстановления или низкотемпературных разложений, равновесие атомной и кристаллической фаз не достигается. Концентрация атомной фазы может быть значительно выше рассчитанной, так как равновесие достигается со стороны атомной фазы, и повышение ее значений может быть полностью обусловлено низкой температурой приготовления, затрудняющей рост и перестройку кристаллов. Здесь всякое торможение процессов приближения к состоянию равновесия будет фактором, увеличивающим концентрацию атомной фазы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенный выше расчет минимальной концентрации атомной фазы на поверхности твердых тел позволяет не только сопоставить число активных центров на поверхности кристаллических катализаторов с числом ансамблей, но и объяснить ряд закономерностей, давно известных в практике работы с кристаллическими катализаторами, но не имевших своего общего толкования.

С точки зрения теории активных ансамблей, связывающей каталитическую активность вещества с атомной фазой на поверхности, активность кристаллического катализатора в зависимости от строения центра (числа атомов в ансамбле) будет описываться одним из уравнений:

$$A_1 = Sr_1\alpha_1 = Sr_1B_1 \exp\left\{-\frac{\lambda}{2f_1RT} + \frac{4f_2\sigma_m V}{l\cdot 4{,}2\cdot 10^7 RT}\right\}; \qquad (27)$$

$$A_2 = Sr_2\alpha_2 = Sr_2\frac{B_2}{B_1^2}\,\alpha_1^2 e^{\varphi/RT}; \qquad (28)$$

$$A_3 = Sr_3\alpha_3 = Sr_3\alpha_1^3 e^{3\varphi/RT}\,\frac{B_3}{B_1^3}; \qquad (29)$$

$$A_n = Sr_n\alpha_n = Sr_n\,\frac{1}{B_1^n}\,\alpha_1^n e^{k_n n\varphi/RT}, \qquad (30)$$

где S — поверхность катализатора, для металлов $\varphi = \lambda/6$; r_i—активность определенного ансамбля; k_n — коэффициент, близкий к единице и возрастающий с n, частотный фактор B_n для «крупных» ансамблей опущен, так как он приближается к единице.

Как видно из уравнений (27)—(30), активность катализаторов сильно зависит от размера (l) и структуры (f_1 и f_2) кристаллов.

В катализе известен ряд случаев очень большого различия в активности различных граней или различных модификаций вещества (например, α- и β-никеля). Обычно это объясняется различиями геометрического строения активных центров на различных гранях. То же объяснение относится и к ансамблям, повторяющим межатомные расстояния и взаимное расположение атомов адсорбирующей грани (по принципу кристаллохимического соответствия П. Д. Данкова).

Однако возможна и другая причина, состоящая в том, что тетрагонально упакованные грани характеризуются коэффициентом $f_1 = 1{,}5$, а для гексагональных $f_1 = 1$, из-за чего концентрация одноатомной фазы на первых больше, чем на вторых (при $T = 750°$ и $\lambda \sim 80\,000$) примерно в

$$e^{\varphi/RT} = 7500 \text{ раз},$$

если грани обладают близкими поверхностными энергиями.

Для простейших одно- и двухатомных ансамблей геометрическое объяснение вообще ничего не дает, так как расстояние между парой атомов одинаково для плотной гексагональной и тетрагональной грани.

Согласно [21] при гидрировании этилена (двухатомный ансамбль) активна только кубическая ($f_1 = 1{,}5$), но не гексагональная $f_1 \sim 1$ моди-

Таблица 3

Минимальные размеры кристаллов катализаторов по данным обзорной статьи А. М. Рубинштейна [25]

Катализатор	Способ приготовления и носитель	Линейные размеры кристаллов в Å
Pd	Катодное распыление	20
Pd	Термическое разложение $PdCl_2$ на угле	30—40
Pt	Чернь, по Фейлгену, при 5 °C	25—30
Pt	Термическое разложение H_2PtCl_6 на угле	30
Pt	На активном угле восстановленная по Зелинскому	50
Pt	Катодное распыление	50
Ni	» »	50
Fe	» »	50
Fe	В катализаторе синтеза NH_3	100
Ni	На Al_2O_3 совместным осаждением	40
Ni	Скелетный из Al — Ni сплава	40—100
Ni	По Сабатье	400—1000
Co	На активном угле разложением нитрата	60—70
Co	Восстановлением окиси	120
Cu	Скелетный	100

фикация никеля. Аналогичная картина наблюдается при получении углеводородов из CO и H_2, гидрировании бензолацетона на кубической и гексагональной модификациях никеля [22]. Кубический кобальт в 400 раз активнее гексагонального для гидрирования аллоцимена [23]. С нашей точки зрения, понятна повышенная активность граней (111) по сравнению с (100), обусловленная повышенной поверхностной энергией, способствующей образованию атомной фазы, если это влияние фактора f_2 не перекрывается различием величин f_1.

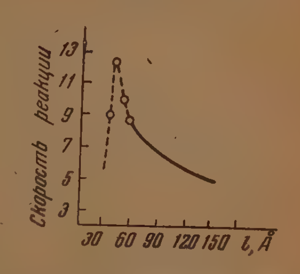


Рис. 5. Зависимость каталитической активности кристаллов платиновой черни от их размера при гидрировании этилена и разложении перекиси водорода по П. Д. Данкову и А. А. Кочеткову [24]

Все эти результаты вполне естественны в теории, принимающей каталитическую активность атомной фазы. Используя эти представления, можно показать (см. ниже), что для кристаллов с особенно высокой поверхностной энергией ($f_2 \sim 3$—4) каталитическая активность, обусловленная наличием изолированных друг от друга ансамблей одного типа, может проходить через максимум (лежащий при 20—40 Å) при уменьшении размеров кристаллов. На опыте это явление впервые было замечено П. Д. Данковым и А. А. Кочетковым [24] в 1934 г. и с тех пор подтверждено на большом экспериментальном материале, собранном в обзорах А. М. Рубинштейна [10, 25]. В табл. 3, взятой из статьи А. М. Рубинштейна [25], приведены данные по минимальным размерам кристаллов катализаторов, а на рис. 5 и 6 типичные изотермы активность — дисперсность по П. Д. Данкову и А. М. Рубинштейну. Экспоненциальное падение активности (числа активных центров) при увеличении размера кристалла Ni—Al_2O_3 катализатора гидрирования бензола по А. М. Рубинштейну приведено на рис. 7. Такой закон падения активности следует из (27), но в ряде

случаев активность падает медленнее, так как параметр l в (27) определяетс не размером кристалла, а периодом мозаичной структуры решетки, которы не всегда совпадают (наличие микротрещин). Однако в этих случаях вс гда оказывается, что кристаллы катализаторов содержат значительнс число дефектов [25], что вполне компенсирует увеличение внешних ра: меров кристалликов.

Для очень мелких и богатых структурными дефектами кристаллико общая концентрация атомной фазы может стать настолько значительной что различные ансамбли не смогут быть излированными, и активнь центры «нейтрализуют» друг друга, так как всякое подсоединение атомс к ансамблю уничтожает его каталитическую активность. Поверхност

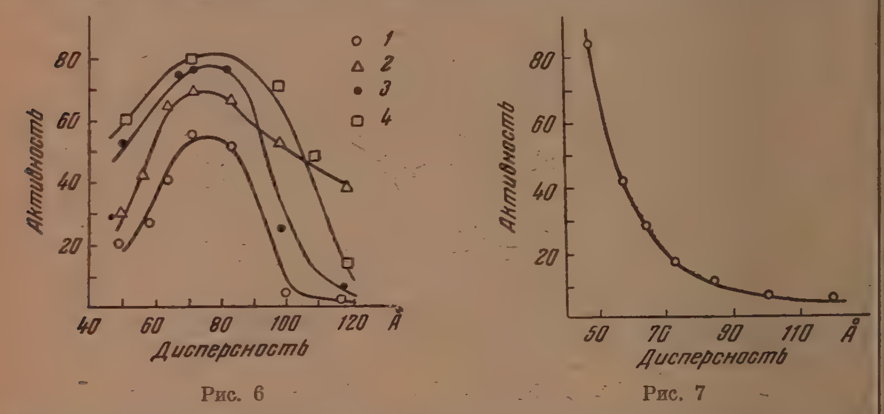


Рис. 6. Зависимость активности Ni на Al_2O_3 от размера кристалликов для дегидрог низационных процессов по А. М. Рубинштейну [10]. *1* — циклогексан, *2* — муравь ная кислота, *3* — изоамиловый спирт, $t = 240°$; *4* — изоамиловый спирт, $t = 26$

Рис. 7. Зависимость активности Ni на Al_2O_3 от размера кристаллов для процесса к талитического гидрирования бензола по А. М. Рубинштейну [10]

кристалликов окажется покрытой ажурной сеткой (рис. 8) аморфной ф зы, не содержащей изолированных ансамблей. Этим может быть объя нено падение числа центров катализа на очень мелких кристалликах.

Такое положение осуществляется при

$$\alpha_n \sim \alpha_1, \tag{3}$$

так как в этом случае общая степень заполнения атомной фазой

$$\alpha = \sum_{n=1}^{k} n\alpha_n$$

может стать достаточно большой для того, чтобы произвести смыкан отдельных ансамблей даже при не очень больших k и α_1 (суммирование высоких k не имеет физического смысла — большие плоские ансамб: являются уже новыми кристаллографическими сетками).

Условие (31), ограничивающее сверху область возможных равнове ных концентраций изолированных ансамблей, позволяет оценить разм каталитически неактивного кристалла.

Для не очень крупных полиатомных ансамблей, для обычного зна ния $f_1 = 1,5$

$$\alpha_n \approx \frac{1}{B^n} \exp\left\{\frac{-2n\varphi + n\Delta\lambda}{RT}\right\} \exp\left\{\frac{n\varphi}{RT}\right\} = \exp\left\{\frac{-n\varphi + n\Delta\lambda - nRT\ln B_1}{RT}\right\};$$

$$\alpha_1 = \exp\left\{\frac{-2\varphi + \Delta\lambda + RT\ln B_1}{RT}\right\}.$$

Из условия (31) следует

$$-n\varphi + n\Delta\lambda^* - nRT\ln B_1 \approx -2\varphi + \Delta\lambda^* + RT\ln B_1$$

или

$$\Delta\lambda^* \approx \frac{n-2}{n-1}\varphi + \frac{n+1}{n-1}RT\ln B_1,$$

$\Delta\lambda^*$ слабо зависит от n. Для $n = 6$, $B_1 = 10$, $T = 750°$ и $\lambda \sim 80\,000$ кал

$$\Delta\lambda^* \approx 15\,000 \text{ кал.}$$

Откуда критическое значение $l_{кр}$ при обычных для реальных кристаллов катализаторов значениях $f_2 = 4$, $\sigma_ж = 1000$ эрг/см², $V = 10$ см³,

$$l_{кр} \sim 25\,\text{Å},$$

что находится в хорошем согласии с опытом, особенно учитывая приближенность расчета. Для кристаллов с меньшей поверхностной энергией ($f_2 < 2$) оптимума может и не наблюдаться, так как расчет не имеет смысла при $l \sim 5 \cdot 10$ Å.

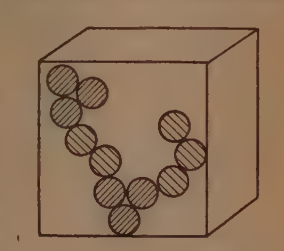


Рис. 8. Исчезновение изолированных ансамблей при значительном повышении концентрации атомной фазы на поверхности

Вместе с тем такой анализ позволяет разрешить дилемму, трудную для других случаев: какая фаза активна — атомная или кристаллическая?

Действительно, падение числа активных центров для мелких кристаллов вполне понятно, если за катализ ответственны изолированные друг от друга ансамбли; и наоборот, это явление остается непонятным курьезом, если считать, что катализ связан только с активностью кристаллической фазы. Разработанная теория применима не только к металлическим, но и к другим кристаллическим катализаторам, хотя рассмотрение сложных решеток должно быть связано с более точным рассмотрением геометрии поверхности кристаллов, а также с учетом изменения химических свойств мелких кристаллов, обусловленного повышением их химического потенциала.

Из всего приведенного следует, что теория активных ансамблей, сформулированная первоначально для разведенных адсорбционных катализаторов, справедлива и в других случаях гетерогенного катализа, а ее основное положение об активности определенной изолированной группировки, адсорбированной на поверхности кристалла, подтверждается как различными прямыми и косвенными экспериментами, так и приведенным выше теоретическим расчетом устойчивости атомной фазы на кристаллах.

В заключение выражаю глубокую признательность проф. Н. И. Кобозеву за интерес к работе и обсуждение полученных в ней результатов.

ВЫВОДЫ

1. Атомная фаза на поверхности кристаллов, каталитические свойства которой были открыты в теории активных ансамблей Н. И. Кобозева для сплошных катализаторов, может рассматриваться как особый тип поверхностных дефектов решетки, однако, в отличие от идей Н. И. Кобозева, атомная фаза здесь рассматривается в равновесии с кристаллической. Аналогично термодинамической теории «дефектов по Френкелю» и «дефектов по Шоттки» в нашей статье разработана термодинамика каталитически активных «дефектов по Кобозеву».

2. В отличие от объемных микродефектов, концентрация поверхностных каталитически активных дефектов сильно зависит от размера и поверхностной энергии кристаллов. Выведены формулы, позволяющие рас-

считать концентрацию атомной фазы на идеальных и реальных кристал лах. На реальных катализаторах она может быть только выше рассчи танной, так как при обычных условиях получения катализаторов равно весие достигается со стороны атомной фазы.

3. Показано, что для реальных кристаллов равновесная концентрация атомной фазы на поверхности металлических катализаторов при темпера туре их приготовления 300—500° С может достичь долей процента, что способно объяснить весь каталитический эффект вещества, если считать что он связан с наличием атомных ансамблей. Вместе с тем найдено, что идеально ограненные кристаллы не обладают такими свойствами.

4. С точки зрения рассмотренной концепции объяснена причина пре имущественной активности тетрагональных граней кристаллов α-Ni α-Co для гидрогенизационных процессов, прохождение каталитической активности через максимум при уменьшении размера кристалликов а также наличие оптимума по температуре приготовления катализатора Показано, что эти данные говорят в пользу представления об активности атомной, а не кристаллической фазы гетерогенных катализаторов.

5. Основной вывод из данной работы состоит в том, что если предпо ложить активность определенного ансамбля атомов, то их присутствием на поверхности реальных кристаллов можно объяснить все каталитически свойства, дать общее теоретическое обоснование ряду опытных фактов относящихся к активности кристаллических катализаторов, и теоретиче ски обосновать методы получения активных катализаторов, ибо их син тез ведется так, что обеспечивает повышенную концентрацию атомной фазы на поверхности (мелкие кристаллы с большой поверхностной энер гией, полученные при значительных пересыщениях и оптимальной тем пературе).

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 24.II.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 13, 1, 1939.
2. Н. И. Кобозев, Л. Л. Клячко-Гурвич, Журн. физ. химии, 13, 27 1939; Н. И. Кобозев, Уч. зап. МГУ, вып. 86, книга I, 13, Изд-во МГУ, 1946
3. В. И. Шехобалова, И. В. Крылова, Н. И. Кобозев, Журн физ. химии, 26, 703, 1952.
4. В. И. Шехобалова, И. В. Крылова, Н. И. Кобозев, Журн физ. химии, 26, 1666, 1952.
5. В. Б. Евдокимов, Н. Н. Озерецковский, Н. И. Кобозев, Журн физ. химии, 26, 135, 1952; Н. И. Кобозев, В. Б. Евдокимов Н. А. Зубович, А. Н. Мальцев, Журн. физ. химии, 26, 1349, 1952
6. Я. И. Френкель, Zs. f. Phys., 35, 652, 1926. C. Wagner, W. Schot tky, Zs. phys. Chem., 8, 11, 163, 1930. C. Wagner, Trans. Farad Soc., 34 851, 1938.
7. Ф. Ф. Волькенштейн, Сб. «Проблемы кинетики и катализа», т. 7 Изд-во АН СССР, 1950.
8. M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, Dresden u. Leipzig, 1939.
9. П. Д. Данков, Сб. Проблемы кинетики и катализа, т. 5, стр. 45, Изд-в АН СССР, 1948.
10. А. М. Рубинштейн, Сб. Проблемы кинетики и катализа, т. 5, стр. 11 Изд-во АН СССР, 1948.
11. Дж. Майери, М. Гепперт-Майер, Статистическая механика, ИИЛ 1952.
12. И. Н. Странский, Р. Каишев, Усп. физ. наук, 21, 408, 1939.
13. W. Jost, Journ. Chem. Phys., 1, 466, 1933; N. Mott a. M. Littleton Trans. Farad. Soc., 34, 485, 1938.
14. Тамман и Беме, цитир. по М. Ю. Бальшину, Порошковое металло ведение, Металлургиздат, 1948.
15. Н. Мотт и Р. Герни, Электронные процессы в ионных кристаллах, ИИЛ 1950.
16. В. Д. Кузнецов, Кристаллы и кристаллизация, Гостехтеоретиздат, 1954
17. A. Smekal, Phys. Rev., 43, 579, 1933.

8. М. Борн, М. Гепперт-Майер. Теория твердого тела. ОНТИ, 1938.
9. В. Д. Кузнецов, Поверхностная энергия твердых тел. Гостехтеоретиздат, 1954.
0. G. Rienäcker, H. Bremer u. S. Unger, Proceedings of the International Symposium on the Reactivity of Solids. Gothenburg, 1952; A. Rienäcker, H. Bremer, Zs. anorg. u. allg. Chem., 272, 123, 1953.
1. G. Bredig, K. Allolio, Zs. phys. Chem., 126, 41, 1927.
2. G. Le Clerc, H. Lefèbre, C. R., 208, 1651, 1939; цитир. по [10].
3. G. Dupont, P. Piganiol, Bull. Soc. chim. (Fr.), 5 6, 322, 1939; цитир. по [10].
4. П. Д. Данков, А. А. Кочетков, ДАН, 2, 359, 1934.
5. А. М. Рубинштейн, Усп. химии, 21, 1287, 1952.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДНОГО ПРОЦЕССА В АЛЮМИНИЕВОЙ ВАННЕ

Л. Н. Антипин

Большинство существующих в настоящее время теорий катодного процесса в алюминиевой ванне основано на предположении о непосредствен ном разряде катионов Al^{3+} и Na^{+} до металлического состояния. Хороше известно, однако, что алюминий с фтором образует не только трифторид AlF_3, но и субфторид AlF [1]. В присутствии металлического алюминия последний всегда имеется в электролизной ванне в том или ином количестве. Натрий также кроме соединений NaF образует с фтором субфторид Na_2F[2], существование которого в электролите является весьма вероятным.

Естественно ожидать, что образование таких соединений должно отразиться на течении всех процессов в алюминиевой ванне. На это указывают, в частности, работы В. А. Пазухина [3] и А. И. Беляева. Наличи в электролите катионов неполного окисления Al^{+} и Na_2^{+}, отвечающих со ответствующим субсоединениям, не может не сказаться также и на характере катодного процесса.

Обычно принято считать [4], что образование субфторидов являетс чисто химическим процессом и происходит главным образом при взаимо действии металла с электролитом. По этой причине ряд авторов склоне предполагать, что при электролизе криолит-глиноземных расплавов с инерт ным катодом на нем сначала происходит выделение металлических алю миния и натрия, и только затем они взаимодействуют с электролитом образуя субсоединения.

Оба процесса (выделение и растворение) можно условно, не вдаваяс в подробности ионного строения расплава, записать следующими урав нениями:

$$2Al^{3+} + 6e = 2Al;$$

$$2Al + Al^{3+} = 3Al^{+}.$$

Первый процесс происходит при потенциале, отвечающем выделени металлического алюминия. Второй процесс является деполяризующим вследствие чего электролиз протекает при более низком напряжении без выделения металла, до тех пор пока концентрация ионов Al^{+} н станет соответствовать равновесной. После достижения насыщения алю миний перестанет растворяться, и на катоде появится металл.

Выделение натрия, по этим представлениям, происходит аналогич ным образом:

$$Na^{+} + e = Na;$$

$$Na + Na^{+} = Na_2^{+}.$$

Можно, однако, представить себе и другой механизм выделен алюминия и натрия. При невысоком потенциале, в первую очере происходит неполное восстановление катионов Al^{3+} и Na^{+} с образова нием не металлов, а их субфторидов:

$$Al^{3+} + 2e = Al^{+};$$

$$2Na^{+} + e = Na_2^{+}.$$

олучение металлов при этом становится возможным только во второй адии разряда, когда потенциал катода станет равным потенциалу азряда катионов Al^+ и Na_2^+.

$$Al^+ + e = Al; \quad (7)$$

$$Na_2^+ + e = Na_2. \quad (8)$$

В соответствии с высказанными автором настоящей статьи предполо- ениями о наличии в криолитном расплаве комплексных катионов AlF_2^+ Na_2F^+ [5], реакции (5) — (8) могут быть записаны следующим образом: ия алюминия

$$AlF_2^+ + 2e = Al^+ + 2F^-, \quad (9)$$

$$Al^+ + e = Al; \quad (10)$$

ия натрия

$$Na_2F^+ + e = Na_2^+ + F^-, \quad (11)$$

$$Na_2^+ + e = Na_2. \quad (12)$$

Совершенно естественно ожидать, что электрохимические процессы разования субсоединений должны найти свое отражение на катодной ивой, снятой при отсутствии в элек- олите металлического алюминия.

В настоящей работе сделана по- тка выяснить вопрос о влиянии бсоединений алюминия и натрия характер катодной поляризацион- й кривой.

Схема питания электролитической ейки и присоединения к ней измеритель- й аппаратуры изображена на рис. 1.

Опыты проводились при температуре 50°. Регулировка температуры осущест- ялась при помощи контактного галь- нометра. Печное пространство, куда по- щался электролизер, было тщательно рметизировано. Это давало возможность оводить исследования в восстановитель- й атмосфере.

Сила тока в цепи (до 750 mA) регист- ровалась миллиамперметром с ценой ления 5 mA. Сила тока, превышающая 0 mA, отсчитывалась по амперметру с ной деления 0,1 A. Миллиамперметр при ом шунтировался. Измерение напряже- я между катодом и электродом сравнения уществлялось потенциометром, позволя- щим отсчитывать 1 mV.

Изучение изменений катодного потен- ала до последнего времени проводилось авным образом по суммарной кривой к — напряжение, являющейся разностью тенциалов катода и анода*. Это обстоя- льство объяснялось отсутствием надежно- электрода сравнения для расплавленного криолита. Цезиевый [7] и натриевый [8] ектроды, предлагаемые в литературе для расплавленных солей, не могли быть реа- зованы из-за высокой температуры электролита. Наиболее подходящим оказался афитовый (кислородный) электрод сравнения, предложенный С. В. Карпачевым,

Рис. 1. Схема электролитической ячей- ки. 1 — графитовый стакан-анод, 2 — угольный электрод сравнения, 3 — мо- либденовый катод, 4 — нихромовый то- коподвод к аноду, 5 — термопара, 6 — потенциометр

* Исключением является работа Дроссбаха [6], исследовавшего катодный потен- ал в сравнительно узких пределах плотности тока. Однако примененный им алю- ниевый электрод сравнения нельзя признать удовлетворительным, так как его по- нциал сильно изменяется с течением времени.

С. И. Ремпелем и Е. Ф. Иорданом [9] для изучения анодного потенциала. С некоторыми изменениями этот электрод и был применен в настоящей работе. Изменения заключались в том, что электрод при измерении не нагружался током постоянной силы, как это практиковали указанные авторы. Неизменность потенциала его достигалась предварительной анодной обработкой электрода током плотностью около 1А/см^2 в течение нескольких минут. После этого, в продолжение всех опытов, изменения потенциала электрода не наблюдалось.

Исключение величины IR в цепи катод — электрод сравнения представляет известные трудности, так как силовые линии, обуславливающие эту величину, замыкаются внутри электролита, и сила тока, проходящая в этой цепи, не может быть измерена обычными способами. Для определения IR в этом случае был применен искусственный прием, заключавшийся в следующем.

Из данных Катбертсона и Веддингтона [10], изучавших катодную поляризацию компенсационным методом по отношению к аноду, следует, что на последнем участке катодной кривой прирост поляризации практически отсутствует и что наклон этого участка отражает лишь омическое падение напряжения. В этом можно убедиться, вычитая экспериментальное значение IR из V.

Для того чтобы подтвердить это, были проделаны дополнительные опыты по измерению электрохимической разности потенциалов. Они проводились в ячейке, состоящей из графитового стакана-анода и молибденового катода (диаметр 1,5 мм). Вследствие малой анодной плотности тока (отношение поверхностей анода и катода составляло 800 : 1) полученная поляризационная кривая отражала главным образом изменения катодного потенциала. При помощи мостика Кольрауша были определены сопротивления электролита для двух составов, содержащих 40 и 53% AlF_3. Затем было проведено сравнение непосредственно полученных значений R с величинами, определенными по углу наклона последнего участка кривой (табл. 1).

Таблица 1

Состав электролита	Сопоставление электролита в омах		Примечание
	Определ.	Рассчит.	
Криолит +5% Al_2O_3	0,54	0,55	Данные автора
Криолит+5% Al_2O_3+ +13% AlF_3	0,64	0,62	» »
Криолит	0,50	0,47	Данные [10]
Криолит +16% Al_2O_3	0,58	0,55	

Проведенные опыты подтвердили практическое отсутствие поляризации на последнем участке кривой и дали уверенность в возможности внесения поправки на IR путем графического определения этой величины по наклону указанного участка.

Поляризационные кривые, полученные в криолитном расплаве при отсутствии в нем алюминия, являются весьма сложными. Они имеют больше перегибов, чем это было бы необходимо для восстановления ионов алюминия и натрия непосредственно до металлического состояния.

Из рис. 2 видно, что в этом случае на кривой прямого хода обнаруживается скачок потенциала bc и несколько перегибов d, e и f. Обратный ход кривой, начиная с определенной точки, не совпадает с ее прямым ходом и отражает, в известной степени, эти же перегибы.

До настоящего времени на сложность поляризационной кривой не обращалось должного внимания. В литературе можно найти материал относящийся только к расплаву $NaCl + AlCl_3$ [11]. Сложный вид поляризационной кривой (на которой при помощи экстраполяции отдельных участков были получены три потенциала) эти авторы объясняют наличием в расплаве комплексных катионов. Первый потенциал при этом связывается с разрядом ионов алюминия, второй — каких-то комплексных алюминиевых катионов и третий — ионов натрия.

Кроме снятия IE-кривой, проводились измерения потенциала электрода при $I = 0$ после отключения тока различной плотности. Сила тока при этом последовательно повышалась сначала через 25, а затем через

50 mA. После некоторой выдержки при каждом значении ток отключался, и производилось измерение потенциала электрода.

При повышении силы тока от 0 до 175 mA обнаруживалось устойчивое значение потенциала при $E = 630$ mV (рис. 3, линия *1*). В пределах от 175 до 275 mA наблюдалось второе значение потенциала. Потенциал электрода, отмеченный линией *2*, сохранялся непродолжительное время, после чего падал до более устойчивого значения, соответствующего линии *1*. При более высоких плотностях тока появлялось еще одно устойчивое значение потенциала (линия *3*).

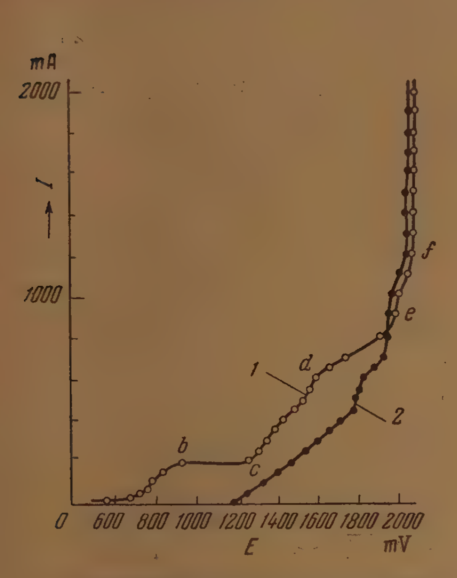


Рис. 2. Зависимость катодного потенциала от силы тока при отсутствии в электролите металлического алюминия. Электролит — криолит + 3% Al_2O_3. *1* — кривая прямого хода, *2* — кривая обратного хода

Рис. 3. Величины устойчивых катодных потенциалов после отклонения тока различной плотности. *а* — значения потенциала при включенном токе, *б* — то же при выключенном токе

Сопоставление значений потенциала при $I = 0$ с IE-зависимостью позволяет сделать заключение о наличии на катодной кривой потенциалов *1*, *2*, *3* и *4*, соответствующих каким-то четырем электродным процессам.

Потенциалы *1*, *2* и *3* были найдены также на кривой зависимости потенциала поляризованного катода от времени. Для снятия этой зависимости катод выдерживался при силе тока 1 А некоторое время, после чего ток выключался и производилось наблюдение за изменением потенциала электрода во времени (рис. 4).

Как известно, кривая, выражающая эту зависимость, после выключения тока имеет горизонтальную площадку, которая отвечает потенциалу, соответствующему обратному воссоединению продуктов электролиза. В случае, если на катоде могут протекать два или более токообразующих процесса, кривая будет иметь несколько площадок, соответствующих каждому процессу. В качестве примера можно привести измерения поляризации в расплавленном NaOH, где из двух площадок на кривой, первая соответствует э. д. с. цепи Na | NaOH | O_2, а вторая цепи H_2 | NaOH | O_2 [12].

Для криолитных расплавов, где имеются два катиона Na^+ и Al^{3+}, можно было бы ожидать на такой кривой две площадки. Первая из них,

в соответствии с потенциалами разряда, отвечала бы окислению натрия а вторая — алюминия. Однако в действительности дело обстоит значительно сложнее.

Как видно из рис. 4, на кривой изменения потенциала катода во времени обнаруживаются три горизонтальные площадки *1*, *2* и *3*.

Сравнение *3* потенциала с потенциалом только что опущенного в электролит алюминиевого электрода показало, что они совпадают по величине Последнее свидетельствует о выделении (рис. 3) или растворении (рис. 4 на этой линии металлического алюминия. Это для первого случая (рис. 3 подтвердилось и визуальным осмотром молибденового электрода; до потенциала, отвечающего линии *3*, алюминия на нем не обнаруживалось

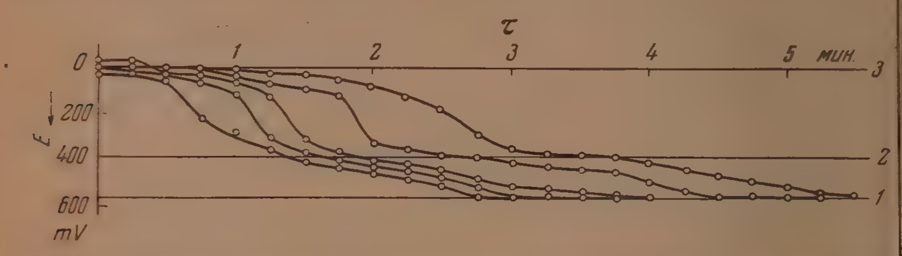


Рис. 4. Зависимость потенциала тренированного катода от времени при силе тока равной нулю

Нетрудно также установить природу *4* потенциала. Согласно исследованиям Г. А. Абрамова и Л. Н. Ложкина [13], линия *4* соответствует выделению газообразного натрия. Это утверждение находится в согласии с нашими наблюдениями. Электролиз при плотностях тока выше последнего перегиба на поляризационной кривой (рис. 3) сопровождается вспышками желтого пламени и слабыми хлопками. Образование желтых огоньков, вероятно, вызвано окислением выделяющегося натрия.

Отсутствие четвертого потенциала на кривой потенциал — время (рис. 4) объясняется несовершенством методики измерения, не позволившей зафиксировать площадку, соответствующую растворению натрия, так как последний, находясь в газообразном состоянии, удаляется с катода в весьма короткий промежуток времени.

Так как кроме натрия и алюминия в криолитном расплаве нет никаких других простых катионов, то наличие еще двух площадок на кривой, вероятнее всего, свидетельствует о ступенчатом окислении этих двух металлов с образованием в первую очередь каких-то промежуточных соединений (ионов). Образовавшиеся промежуточные соединения подвергаются дальнейшему окислению при потенциалах площадок *2* и *1* (рис. 4).

При пропускании тока образование промежуточных соединений происходит в первую очередь, т. е. при потенциалах более низких, чем выделение металлических алюминия и натрия.

Некоторые данные о характере разряжающихся при этом ионов может дать анализ поляризационной кривой. Из него следует, что отдельные участки кривой подчиняются закономерностям, являющимся следствиями концентрационной поляризации. Рис. 5 показывает, что экспериментальные точки, относящиеся к начальной части кривой, укладываются на прямую линию, которая выражается уравнением *

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_d - I}{I}. \qquad (13)$$

* I_d — предельная плотность тока (рис. 6).

Соотношение $2{,}3\,\frac{RT}{nF} = \operatorname{tg}\alpha$ позволяет определить валентность разряжающегося на этом участке иона:

$$\frac{0{,}265}{n} = 0{,}130;\quad n = 2{,}04.$$

Она оказывается очень близкой к двум. Подобная величина n получается и из данных рис. 6, где закономерность $E - \ln\frac{I_d - I}{I}$ выражена большим числом экспериментальных точек. Такая величина n еще более подтверждает ступенчатый характер восстановления катионов, имеющихся в криолите.

На участке от линии 2 до потенциала алюминия (3, рис. 5) наблюдается другая закономерность, выражаемая уравнением:

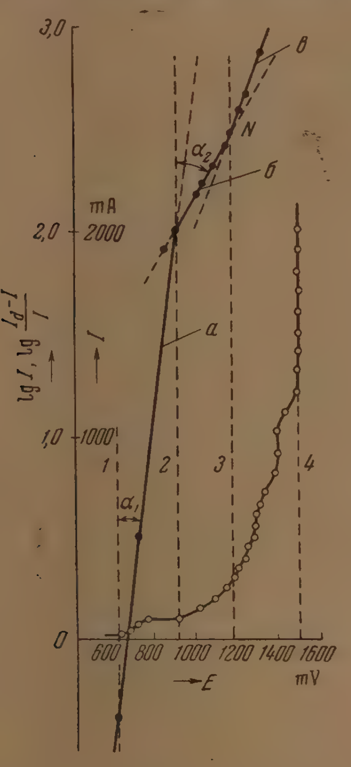


Рис. 5

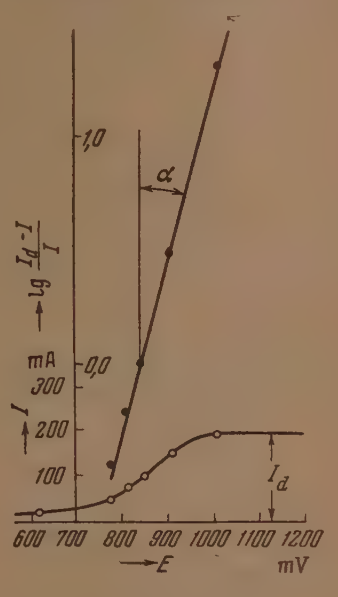


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость потенциала от логарифма силы тока. Линия *а* — в координатах $E - \lg\frac{I_d - I}{I}$; линии *б* и *в* — в координатах $E - \lg I$; $\operatorname{tg}\alpha_1 = 0{,}130$, $\operatorname{tg}\alpha_2 = 0{,}525$

Рис. 6. Изменение потенциала при малых плотностях тока; $\operatorname{tg}\alpha - 0{,}125$

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF}\ln I. \tag{14}$$

Определение величины n для этого уравнения приводит к неожиданному значению ее. Она оказывается равной

$$\frac{0{,}265}{n} = 0{,}525;\quad n \approx 0{,}5.$$

Такая же закономерность имеет место и на участке Oa поляризацис ной кривой чистого фтористого натрия, изображенной на рис. 7. I данных этого рисунка следует также, что $n = 0{,}5$.

Зависимость, выражаемая уравнением (14), сохраняется только начала выделения алюминия. Из рис. 5 видно, что прямая испытыва в этом месте перегиб (точка N).

Выявление аналитической зависимости изменения потенциала от си: тока между линиями выделения алюминия и натрия (3 и 4) рис. 5 являет затруднительным, так как осложняе ся наложением нескольких процесс друг на друга.

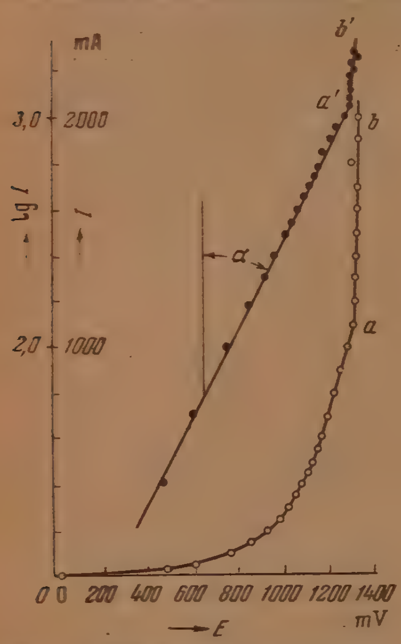


Рис. 7. Зависимость катодного потенциала от силы тока для чистого фтористого натрия. $\operatorname{tg} \alpha = 0{,}530$

Сопоставление зависимос $E - \ln I$, имеющей место между поте циалами 2 и 3 (рис. 5), с такой же зав симостью на поляризационной крив фтористого натрия (рис. 7) дает осв вания предполагать одинаковый х рактер процессов в том и другом сл чае, т. е. считать 2 (рис. 5) потенци. связанным с разрядом каких-то к тионов, присущих фтористому натри В соответствии с работой В. А. Паз хина [3] в этом случае, повидимом имеет место процесс неполного восст новления Na^+ с образованием кати нов субсоединения Na_2^+.

Величина $n=2$ между потенциала 1 и 2 (рис. 5) может говорить о непо ном разряде на этом участке катион Al^{3+} с переходом их в одновалентну форму.

Таким образом, наличие четыр потенциалов на катодной поляриз ционной кривой может быть объясн но ступенчатым протеканием проце сов выделения алюминия и натрия образованием промежуточных катионов Al^+ и Na_2^+, соответствующих су соединениям AlF и Na_2F.

При этом первый потенциал соответствует началу следующей электро ной реакции:

$$Al^{3+} + 2e = Al^+,$$

второй потенциал

$$2Na^+ + 2e = Na_2^+,$$

третий потенциал

$$Al^+ + e = Al,$$

четвертый потенциал

$$Na_2^+ + e = Na_2.$$

Полученные при анализе поляризационной кривой уравнения (13) и (14) мож обосновать теоретически, исходя из некоторых кинетических закономерностей ко центрационной поляризации.

Логарифмическое уравнение (13) может быть получено следующим образом. Д реакции восстановления:

$$Al^{3+} + 2e = Al^+,$$

предполагаемой на первом участке поляризационной кривой, зависимость потенциала от концентрации для идеальных растворов выражается

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Al^{3+}]}{[Al^{+}]}. \qquad (15)$$

В случае стационарной диффузии концентрация Al^{3+} будет определяться выражением [14]:

$$[Al^{3+}] = \frac{e}{nFD}(I_d - I). \qquad (16)$$

Для одновалентного алюминия концентрация будет пропорциональна плотности тока

$$[Al^{+}] = \frac{e}{nFD} I, \qquad (17)$$

так как по условиям опыта начальная концентрация его равна нулю*.

Подставляя в уравнение (15) выражения (16) и (17), получим в соответствии с экспериментом

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{I_d - I}{I}.$$

Что касается формулы, отвечающей второму участку, то ее выводу могут помочь следующие соображения.

В случае чистого NaF концентрация катионов натрия в приэлектродном слое при пропускании тока не может меняться заметным образом, так как они являются единственными простейшими положительными частицами в расплаве. По этой причине при непосредственном разряде этих катионов до металлического состояния заметной концентрационной поляризации не должно наблюдаться. Это можно видеть на кривой рис. 7 выше точки a, где этот процесс имеет место.

Иначе дело обстоит при неполном разряде этих катионов с образованием Na_2^+. Для того чтобы получить такой катион, необходимо иметь в зоне разряда два иона Na^+, находящихся в непосредственной близости друг от друга. Естественно ожидать, что такого рода спаривание заряженных катионов наиболее вероятно при наличии тока. При отсутствии его концентрацию таких пар ионов можно принять равной нулю.

Такое допущение делает возможным вывод формулы (14). Если приравнять активности концентрациям, то согласно реакции разряда

$$2Na^+ + e = Na_2^+$$

уравнение концентрационной поляризации запишется

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{[Na^+]^2}{[Na_2^+]}.$$

При этом $[Na^+]^2 = (e/nFD)^2 I^2$, так как согласно сделанному допущению $c_0 = 0$, а $[Na_2^+] = \text{const}$ по условиям эксперимента (измерение потенциала происходило на «тренированном», т. е. насыщенном продуктами электролиза катоде). Отсюда

$$E = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{e}{nFD}\right)^2 \frac{I^2}{\text{const}}$$

или

$$E = E_0 + \frac{RT}{0{,}5\,F} \ln I.$$

Следует иметь в виду, что последний вывод является не больше, чем попыткой объяснить экспериментальное уравнение (14) с позиций теории концентрационной поляризации.

---

* Измерения проводились на «свежем» электроде. На «тренированном» при небольших плотностях тока катоде скачок потенциала отсутствовал.

Полученные экспериментальные результаты характерны для электролита, не насыщенного металлическим алюминием. Как показали опыты Г. А. Абрамова и Л. Н. Ложкина [13], в расплаве, предварительно насыщенном алюминием, поляризационные кривые имеют более простой вид. На полученных кривых эти авторы не обнаружили каких-либо перегибов, свидетельствовавших о разряде более чем двух катионов. Они нашли на этой кривой только одну горизонтальную площадку, образование которой они объяснили как результат перехода от разряда только ионов алюминия к совместному разряду их с ионами натрия.

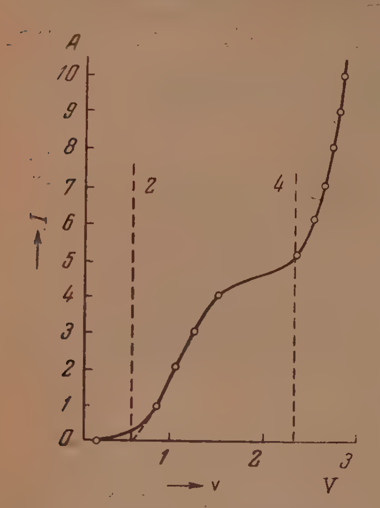


Рис. 8. Катодная поляризационная кривая при наличии в электролите металлического алюминия. *2* — начало выделения алюминия, *4* — начало выделения натрия

В настоящей работе опыт снятия поляризационной кривой в условиях насыщения электролита алюминием был повторен. Результаты этих измерений приведены на рис. 8. Как видно из рисунка, на кривой можно найти только два потенциала, отвечающих выделению металлических алюминия и натрия.

Это является вполне естественным, так как в присутствии алюминия имеет место установившееся равновесие металл — электролит по реакциям

$$2Al + Al^{3+} \rightleftarrows 3Al^{+};$$

$$Na + Na^{+} \rightleftarrows Na_2^{+}.$$

Такое равновесие означает равенство потенциала разряда ионов Al^{3+} и Al^{+}, с одной стороны, и Na^{+} и Na_2^{+} — с другой, вследствие чего выделение обоих металлов должно протекать непосредственно по реакциям

$$Al^{3+} + 3e = Al,$$

$$2Na^{+} + 2e = Na_2.$$

Автор выражает глубокую благодарность О. А. Есину за постоянный интерес к данной работе.

ВЫВОДЫ

1. На поляризационной кривой, полученной в криолитном расплаве, обнаружены четыре различных значения потенциала. Три из них найдены также в виде горизонтальных площадок на кривой изменения потенциала тренированного катода во времени.

2. На основании анализа полученных кривых сделано предположение о ступенчатом восстановлении алюминия и натрия с образованием промежуточных катионов Al^{+} и Na_2^{+}, соответствующих субсоединениям AlF и Na_2F.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
г. Свердловск

Поступила
25.II.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. П. Мак-Гир, Усп. химии, **17**, 499, 1953.
2. Н. А. Белозерский, Сборник работ по электрохимии расплавленных солей, ГИПХ, № 39, 76, 1940.
3. В. А. Пазухин, Усп. химии, **21**, 313, 1952.

А. И. Беляев, М. Б. Рапопорт и Л. А. Фирсанова, Электрометаллургия алюминия, Металлургиздат, 1953.
Л. Н. Антипин, Автореферат, Свердловск, Уральский политехнический институт, 1953.
P. Drossbach, Zs. f. Electrochem., 42, 65, 1936.
В. А. Плесков, Усп. химии, 16, 25, 1947.
Ю. К. Делимарский, Журн. физ. химии, 23, 875, 1950.
С. В. Карпачев, С. И. Ремпель и Е. Ф. Иордан, Журн. физ. химии, 22, 422, 1949.
J. Cutbertson, J. Waddington, Trans. Farad Soc., 32, 745, 1936.
Ю. К. Делимарский и А. А. Колотий, Украинский химический журнал, 22, 877, 1951.
П. Ф. Антипин и др., Электрохимия расплавленных солей, ОНТИ, 1937.
Г. А. Абрамов и др., Теоретические основы электрометаллургии алюминия, Металлургиздат, 1953.
А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во Московского университета, 1952.

КИНЕТИКА ДЕГИДРАТАЦИИ ЭТИЛОВОГО СПИРТА И ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА НА ОКИСИ АЛЮМИНИЯ И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

К. В. Топчиева и К. Юн-Пин

После сообщения В. Е. Тищенко и А. А. Григорьева [1], впервые осуществивших парофазную дегидратацию спиртов и простых эфиров в присутствии окиси алюминия, в литературе появилось большое число работ, посвященных этому вопросу. Однако механизм этой реакции до последнего времени нельзя считать установленным.

Рядом авторов [2—7] было показано, что реакция протекает последовательно через стадию образования простого эфира. Другие авторы [8—10], исходя из факта расхождения скоростей образования этилена из спирта и соответствующего эфира, заключили, что эфир не является промежуточным продуктом этой реакции и что этилен и простой эфир образуются в результате двух независимых параллельных реакций. Как последовательная, так и параллельная схемы не могут объяснить факта появления максимума на кривой выхода этилового спирта в зависимости от времени контакта при дегидратации диэтилового эфира, установленного в одной из наших работ *.

Необходимо заметить, что большинство исследований, посвященных вопросам дегидратации спиртов, охватывали сравнительно узкий интервал температур и объемных скоростей, а применявшиеся методы анализа катализата в жидкой фазе в сложной трехкомпонентной системе были недостаточно точны. Поэтому схемы, предложенные различными авторами, в большинстве своем не имеют строго количественного подтверждения и не в состоянии объяснить наблюдаемые экспериментальные факты.

Ранее [11, 12] было установлено, что процесс дегидратации этилового спирта на окиси алюминия и на синтетических алюмосиликатах протекает через стадию образования диэтилового эфира. Нами были предложены уравнения, описывающие постадийное протекание процесса дегидратации.

Настоящее сообщение является продолжением работ по изучению кинетики дегидратации спирта и диэтилового эфира на алюмосиликатных катализаторах различного состава, предпринятых с целью выяснения механизма и природы активных центров реакции дегидратации.

В качестве катализаторов применялись: чистая окись алюминия и синтетические алюмосиликаты [13, 14]. Этиловый спирт и эфир имели следующие константы: спирт $d_4^{20} = 0{,}8062$, $n_D^{20} = 1{,}3650$, весовой процент равен 94,7; абсолютный серный эфир, т. кип. 34° С ($p = 758$ мм рт. ст.), $d_4^{20} = 0{,}7140$.

Исследование каталитической активности образцов проводилось в проточной установке. Подача исходных веществ (спирта или эфира) с заданной скоростью осуществлялась при помощи специального поршневого приспособления. Анализ жидких продуктов реакции проводился по объемному методу совместного окисления спирта и эфира бихроматом калия в присутствии серной кислоты различной концентрации [11, 15]. Опыты по дегидратации спирта и эфира велись при температурах 225—475° С. Молярные скорости подачи (n_0) исходного вещества изменялись от 0,0016 до 0,326 моля этилового спирта на 1 см³ катализатора в час. Степень превращения спирта в эти-

* Результаты исследований по кинетике дегидратации эфира будут опубликованы в одном из последующих сообщений.

($x_{C_2H_4}$) определялась отношением числа молей образовавшегося этилена к числу ...ей пропущенного спирта. Степень превращения диэтилового эфира ($y_{C_2H_4}$) опре...ялась отношением числа молей эфира, превратившегося в этилен, к числу молей ...ра, взятого в опыте (в дальнейшем называемого нами исходный эфир).

На рис. 1, 2 и 3 приведены данные по кинетике дегидратации этилового ...ирта на окиси алюминия. На оси ординат отложена степень превраще-

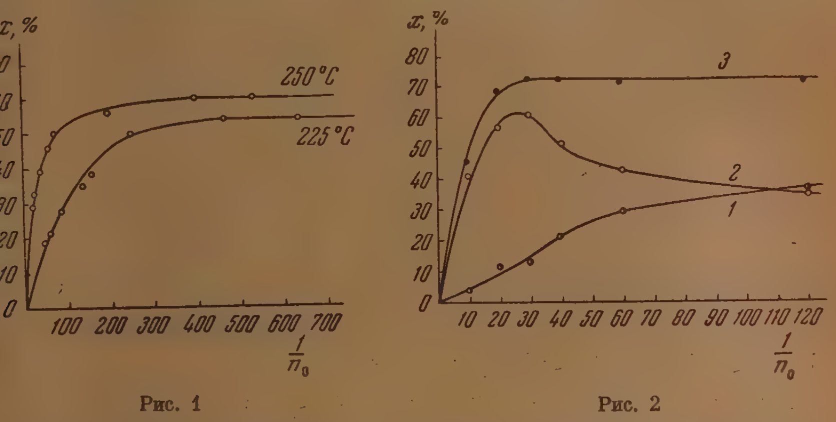


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Кинетика превращения спирта в эфир на Al_2O_3 при 225 и 250° С

...с. 2. Кинетика превращения спирта на Al_2O_3 при 300°. *1* — выход этилена; *2* — выход эфира; *3* — общая степень превращения спирта

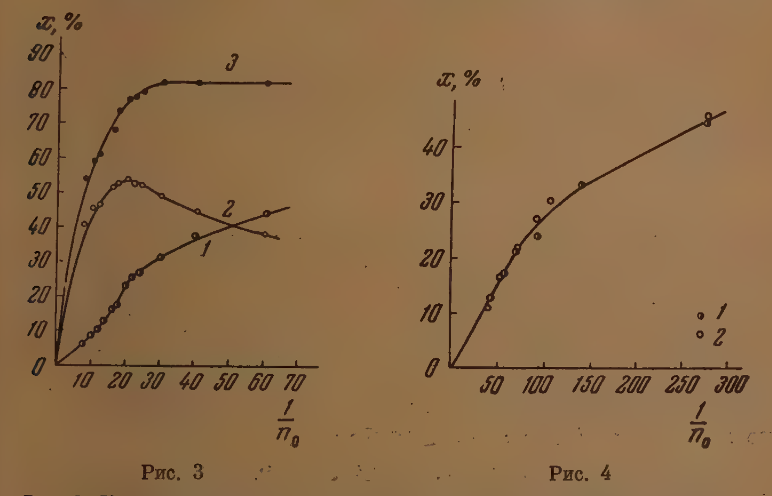


Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Кинетика превращения спирта на Al_2O_3 при 300°. *1* — выход этилена; *2* — выход эфира; *3* — общая степень превращения спирта.

Рис. 4. Кинетика превращения эфира на Al_2O_3 при 275°. Точки относятся: *1* — к опытным значениям превращения чистого эфира; *2* — к теоретически рассчитанным значениям превращения промежуточного эфира по последовательной схеме дегидратации спирта

...я спирта, на оси абсцисс — величина $1/n_0$, пропорциональная времени ...нтакта. Объем катализатора был равен 10 см³.

Из рис. 1 видно, что при 225 и 250° С степень превращения этилового ...ирта в диэтиловый эфир с увеличением времени контакта сначала рас...т, а затем достигает постоянного значения. Это связано, очевидно,

с достижением равновесия между этиловым спиртом и диэтиловым эфи
Этилена при этих условиях образуется не более 2%. Следовательно,
низких температурах (до 250° С) этиловый спирт дегидратируется до
этилового эфира без выделения этилена. Эти результаты согласук
с данными, полученными ранее [2, 3].

С повышением температуры помимо эфира образуется этилен, инт
сивность выделения которого усиливается с увеличением температу
При этом кривая выхода эфира (кривая 2 рис. 2 и 3) проходит через
ксимум с увеличением времени контакта, а кривая выхода этилена (кри
1 рис. 2 и 3) имеет точку перегиба. Таким образом, при средних темпе
турах (275—300° С) кинетические кривые дегидратации этилового спи

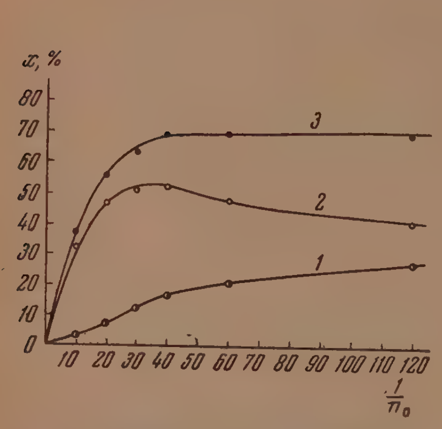


Рис. 5. Кинетика превращения спирта на катализаторе 50% Al_2O_3 и 50% SiO_2 при 275°. *1* — выход этилена; *2* — выход эфира; *3*—общая степень превращения спирта

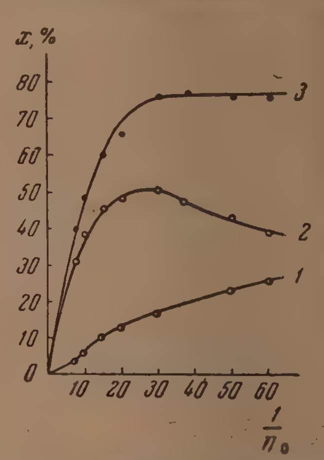


Рис. 6. Кинетика превращения спирта на катализаторе 50% Al_2O_3 и 50% SiO_2 при 300°. *1* — выход этилена; *2* — выход эфира; *3* — общая степень превращения спирта

имеют типичный последовательный характер. Подобный ход кинетич
ских кривых для этилового и изопропилового спиртов был ранее получе
в работах других авторов [3, 4, 7].

Интересно отметить, что общая степень превращения спирта (крива
3 рис. 2 и 3) сначала растет с увеличением времени контакта, а зате
остается практически постоянной, что, повидимому, связано с установл
нием равновесия первой стадии реакции — превращения спирта в эфи
являющегося промежуточным продуктом этой реакции. Эти кинетически
данные позволяют нам сделать заключение о последовательности прот
кания реакции дегидратации этилового спирта. Такое заключение по
тверждают и данные по кинетике дегидратации чистого диэтилового эф
ра. Из рис. 4 видно, что опытные значения степени превращения чисто
диэтилового эфира хорошо совпадают с теоретически рассчитанными зн
чениями степени превращения промежуточного эфира по последовательно
схеме дегидратации этилового спирта. Однако если учитывать тот фак
что реакция превращения этилового спирта в диэтиловый эфир являет
обратимой, на что указывают многие работы по дегидратации этилово
спирта [2, 3, 11], по гидратации диэтилового эфира [16—18], а также те
модинамические исследования этой реакции [19, 20], то опытные знач
ния степеней превращения диэтилового эфира в этилен должны быть ниж
теоретически рассчитанных. Хорошее совпадение опытных и теоретичес
рассчитанных значений степеней дегидратации диэтилового эфира в эт
лен в нашем случае связано с тем, что при данных условиях проведени

пытов процент превращения диэтилового эфира в этиловый спирт незна-ителен (до 3%) и существенным образом не сказывается на результатах пытов.

На рис. 5, 6 и 7 приведены данные по кинетике дегидратации этилового пирта на алюмосиликатах состава 50% Al_2O_3, 50% SiO_2 и 16% Al_2O_3, 4% SiO_2.

Из этих рисунков видно, что ход кинетических кривых и в этом случае меет последовательный характер. Этот факт подтверждает выдвинуто ами ранее [21] положение об днотипности активных центров и динаковом механизме действия киси алюминия и алюмосиликат-ых катализаторов в реакции де-идратации спирта и эфира.

К подобному же выводу при-одит и постоянство отношения тепени превращения спирта в фир к степени превращения спир-а в этилен ($x_{эфир}/x_{C_2H_4}$) при данном начении общей степени превра-ения спирта для катализаторов азного состава (см. таблицу)

На рис. 8 приведены кинетиче-кие кривые превращения спирта эфир на окиси алюминия при азных температурах. Важно за-етить, что при повышении тем-ературы максимум выхода эфира мещается в сторону меньших начений времени контакта и имеет более крутой подъем. Из рисунка идно, что максимальное значение выхода эфира сначала растет с повышением температуры, при 275° С достигает наибольшего значения, а при 300° С снова уменьшается.

Рис. 7. Кинетика превращения спирта на катализаторе 16% Al_2O_3 и 84% SiO_2 при 300°. *1* — выход этилена; *2* — выход эфира; *3*—общая степень превращения спирта

$x_{общ}$ в %	Состав катализатора		
	16 : 84	50 : 50	Al_2O_3
При 300 °С			
50	5,42	5,43	5,41
30	9,40	9,30	9,20
При 275 °С			
50	—	7,5	7,7
30	—	10,7	10,5

Эти данные позволяют сделать важное заключение о том, что при высоких температурах (от 350° С и выше) скорость превращения спирта в эфир настолько велика, что определяющей стадией в реакции дегидратации спирта при этих условиях является превращение эфира в этилен. Отсюда становится ясным, что при высоких температурах можно пренебречь первой стадией процесса — превращением спирта в эфир для кинетического расчета реакции дегидратации этилового спирта ожно применять уравнения мономолекулярной гетерогенной реакции ервого порядка в потоке, выведенные без учета факта образования про-ого эфира [22, 23].

Естественно предположить, что при более высоких температурах макси-ум выхода эфира на кинетических кривых будет еще более сильно мещен к оси ординат и практически обнаружить его будет трудно. Наши пыты по дегидратации этилового спирта при 400° С показали, что коли-ство эфира в катализате при этих условиях действительно мало и не ревышает 10%.

Кроме того, эти данные делают вполне вероятным предположение, что еакция дегидратации высших спиртов, повидимому, также протекает по

последовательной схеме через стадию образования простых эфиров. Однако наличие максимума на кривой выхода эфира от времени контакта для них является трудно обнаруживаемым вследствие того, что он сильно смещен к оси ординат, т. е. в сторону очень больших значений молярной скорости подачи. Так, например, С. С. Хайн и А. В. Фрост [7] показали, что максимум выхода диизопропилового эфира при дегидратации изопропилового спирта над алюмосиликатными квасцами в зависимости от скорости подачи спирта наблюдается при температуре 170° С (почти на

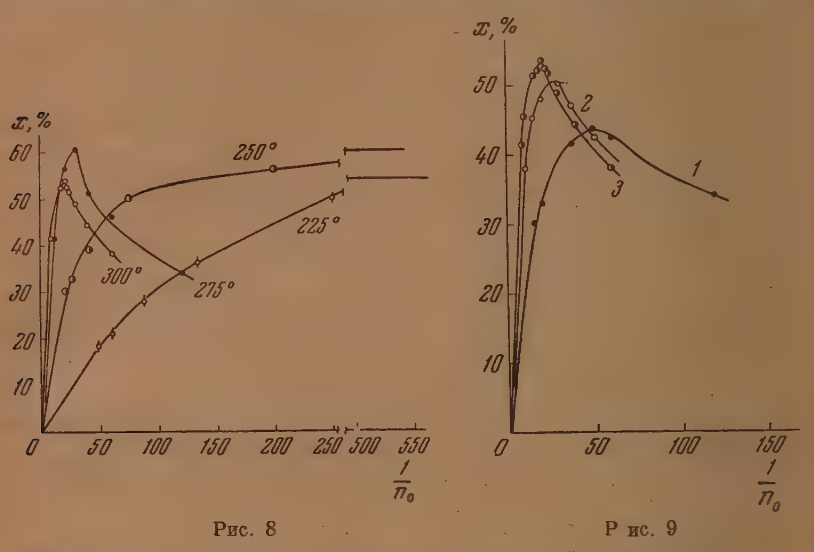


Рис. 8 Рис. 9

Рис. 8. Кинетика превращения спирта в эфир на Al_2O_3

Рис. 9. Кинетика превращения спирта в эфир при 300° на катализаторах разного состава. *1* — на 16% Al_2O_3 и 84% SiO_2; *2* — на 50% Al_2O_3 и 50% SiO_2; *3* — на Al_2O_3

100° ниже, чем при дегидратации этилового спирта) и при объемной скорости подачи спирта, равной 0,2 л в час, примерно соответствующей времени контакта 0,4 обратной единицы молярной скорости подачи. При дегидратации бутиловых и более высоких по молекулярному весу спиртов, как правило, в катализате не обнаруживается простых эфиров, однако этот факт не исключает возможности, что первой стадией дегидратации этих спиртов является превращение их в простые эфиры. В этом случае скорость образования эфира, повидимому, велика, максимум выхода его сильно смещен в сторону больших значений объемных скоростей и присутствие эфира в катализате обычно не обнаруживается.

На рис. 9 представлены кинетические кривые превращения этилового спирта в эфир на катализаторах разного состава при 300° С. Из этого рисунка видно, что с увеличением содержания окиси алюминия в катализаторе максимум смещается к оси ординат и имеет более острый пик, а численное значение максимума увеличивается с повышением содержания окиси алюминия в катализаторе. Эти данные еще раз подтверждают высказанное нами ранее [21] мнение о том, что окись алюминия является наиболее активным катализатором и основным дегидратирующим компонентом в алюмосиликатных катализаторах.

ВЫВОДЫ

1. Исследована кинетика реакции дегидратации этилового спирта на окиси алюминия и на синтетических алюмосиликатах в широком интервале температур и объемных скоростей.

2. Показано, что при 225 и 250°С спирт дегидратируется только в эфир, ри высоких температурах (выше 350°) в этилен и воду с незначительным разованием эфира (до 5%). При средних температурах (275 и 300°) нетические кривые дегидратации спирта носят типичный последователь-й характер. Последовательная схема подтверждена кинетическими дан-ми для дегидратации чистого эфира, совпадающими с теоретически рас-итанными значениями.

3. Установлено, что реакция дегидратации этилового спирта на алю-силикатных катализаторах имеет такой же последовательный характер, к и на окиси алюминия, а отношение $x_{эфир}/x_{C_2H_4}$ при данном значении щей степени превращения спирта имеет практически постоянное значение я катализаторов разного состава.

4. Показано, что с повышением температуры и увеличением содержа-я окиси алюминия в катализаторах максимум выхода эфира на кине-еской кривой смещается в сторону меньших значений времени контак- и имеет резко выраженный пик.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 4.III.1955

ЛИТЕРАТУРА

В. Е. Тищенко и А. А. Григорьев, ЖРФ-ХО, 33, 173, 1901.
В. Н. Ипатьев, Каталитические реакции при высоких температурах и дав-лениях, М.—Л., 1936.
R. Pease, C. Young, Journ. Amer. Chem. Soc., 46, 390, 1924.
A. Alvarado, Journ. Amer. Chem. Soc., 50, 790, 1928.
Clark, Graham a. Winter, Journ. Amer. Chem. Soc., 47, 2748, 1925.
J. Jatkar a. H. Watson, Journ. Eng. Chem. Soc., 45, 168, 1928.
С. С. Хайн и А. В. Фрост, Журн. прикл. химии, 18, 301, 1945.
J. Senderens, Ann. chim. phys., 25, 449, 1912.
H. Adkins, Journ. Amer. Chem. Soc., 44, 2175, 1922.
Л. Х. Фрейдлин и А. М. Левит, Изв. АН СССР ОХН, № 2, 163, 1952.
К. В. Топчиева и К. Юн-Пин, Вестн. МГУ, № 12, 39, 1952.
К. В. Топчиева и К. Юн-Пин, Вестн. МГУ, № 2, 89, 1953.
К. В. Топчиева и Г. М. Панченков, Вестн. МГУ, № 2, 39, 1946.
К. В. Топчиева, Докторская диссертация, МГУ, 1953.
А. Н. Пудовик и Г. М. Синайский, Журн. прикл. химии, 21, 862, 1948.
А. А. Ваншейдт и М. Лозовский, Журн. общ. химии, 3, 329, 1933.
А. А. Баландин, Н. И. Шуйкин, Т. К. Козьминская и М. П. Несвижский, Журн. общ. химии, 2, 601, 1932.
М. Я. Каган, И. М. Россинская, С. М. Черннцов, Журн. общ. химии, 3, 337, 1933.
R. Pease a. C. Young, Journ. Amer. Chem. Soc., 46, 2397, 1924.
F. Valetin, Journ. Chem. Soc., № 2, 489, 1950.
К. В. Топчиева и К. Юн-Пин, ДАН, 101, 305, 1955.
А. Х. Борк и А. А. Толстопятова, Журн. физ. химии, 12, 227, 1938.
Т. В. Антипина, И. В. Смирнова и А. В. Фрост, Вестн. МГУ, № 2, 55, 1948.

1955 ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ т. XXIX, вып.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И КАТАЛИЗ

I. ПРИРОДА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ КАТАЛИЗАТОРОВ-КРИСТАЛЛОФОСФОР

И. В. Крылова, М. Н. Данчевская и Н. И. Кобозев

Современное состояние катализа характеризуется все бо́льшим ра пространением физических методов исследования. Если до недавнего вр мени изучение катализа ограничивалось главным образом исследов нием активности катализаторов, и лишь рентгенография давала н которые сведения об их физической структуре, то задача более глубоко проникновения в механизм катализа — решение вопроса о природе акти ного центра, об активирующем и отравляющем действии добавок, элементарном акте катализа — потребовала новых методов исследовани Поэтому в последнее десятилетие, наряду с изучением активности катал заторов, начали широко использоваться различные физические способ исследования (электронография, электронная микроскопия, измерен магнитной восприимчивости, электропроводности и др.).

Люминесцентный метод до настоящего времени почти не применял к катализу. Между тем область люминесценции кристаллофосфоров люминесцирующих кристаллов — в последнее время обогатилась новым данными о природе центров свечения; поэтому применение люминесце ции в каталитических исследованиях могло бы способствовать решени вопроса и о природе каталитически-активных центров. Однако произв дившиеся до сих пор работы по изучению каталитических и люминесцен ных свойств окисноцинковых катализаторов не привели к определенны результатам, хотя здесь и были найдены отдельные закономерности.

Так, в работе [1] на основании изучения люминесцентных и каталит ческих свойств окиси цинка, полученной различными способами, была на дена обратная зависимость между люминесцентной способностью и кат литической активностью: образцы, обладавшие яркой люминесценцие обладали слабой каталитической активностью и, наоборот, высокоактивн катализаторы не люминесцировали.

А. Б. Шехтер и Ю. Ш. Мошковский [2] сопоставили каталитическу активность окиси цинка со спектрами люминесценции и пришли к вывод что активность окиси цинка не определяется цветом свечения: цвет свеч ния связан с изменением степени совершенства кристаллической решет и рентгеновской дисперсностью, каталитическая же активность контакт определяется лишь качеством активной поверхности.

Настоящая серия работ по параллельному исследованию каталитич ских и люминесцентных свойств катализаторов-кристаллофосфоров о новывается, с одной стороны, на существующих представлениях теори люминесценции о природе центров свечения, влиянии металлов-акт ваторов, действий тушителей и т. д., а с другой — на теории активны ансамблей.

К настоящему времени твердо установлена не кристаллическая, а ат марная (точнее, ионная) природа центров свечения, и это тесно сближа область люминесценции с гетерогенным катализом, где, согласно теори активных ансамблей, активность также связана не с кристаллическо а с атомной фазой.

При изготовлении кристаллофосфоров в качестве активаторов служа как правило, тяжелые металлы, которые являются часто активаторами

ля катализаторов, причем примерно в тех же соотношениях. Совместное зучение каталитических и люминесцентных свойств катализаторов-фосфоэв с добавками различных металлов является новым методом изучения эйствия микропримесей, а также обычных промоторов.

Кроме того, люминесцентный метод позволяет также прощупать энерэтические соотношения в катализе, так как известно, что эффект тушения юминесценции ядами всегда связан с энергетическим взаимодействием томов тушителя с решеткой люминофора. В связи с этим явление тушения южет быть использовано для выяснения роли носителя в адсорбционных эталлических и других катализаторах, если носителем служит люминоэр. Таким образом люминесцентный метод дает новый подход к изучению атализаторов и, как показали проведенные исследования, может быть успехом применен для изучения катализаторов различного типа.

Природа каталитически активных центров является одним из основых и в то же время наиболее спорных вопросов катализа. В существуюих взглядах на этот предмет можно выделить две принципиально различые точки зрения.

Первая точка зрения отождествляет активный центр с каким-либо лементом кристаллической решетки и считает, что кристаллическая фаза сть необходимое условие катализа; наиболее последовательно этот взгляд ыражен в мультиплетной теории А. А. Баландина.

Вторая точка зрения выражена в теории активных ансамблей Н. И. Коэзева. Теория ансамблей отождествляет активные центры с небольими атомными группировками из нескольких (1÷4) атомов, адсорбироанных кристаллической решеткой катализатора или каким-либо инертым носителем. Кристаллическая фаза самого катализатора, по этой эории, не является необходимой для катализа и может быть заменена рактически любой поверхностью, способной фиксировать атомные группиовки и не давать им укрупняться.

В отношении металлических катализаторов обширный материал, полуэнный на основе теории ансамблей, дал твердые доказательства именно томной, а не кристаллической природы активных центров (см. [3—6]). днако выводы, полученные для металлических катализаторов, нельзя еханически распространять на катализаторы иного типа — окислы, сульиды, соли.

Целью настоящей работы является изучение природы активных центов некоторых таких катализаторов-люминофоров. В качестве объекта каалитического исследования были взяты типичные кристаллофосфоры ZnO, ZnS), что дало возможность применить к изучению природы их ктивных центров люминесцентный метод. Поскольку атомная природа ентров свечения установлена достаточно достоверно, нахождение какогоибо параллелизма между каталитическими и люминесцентными свойстами катализаторов-кристаллофосфоров позволило бы сделать определенные выводы также и о природе каталитически активных центров этих веществ. Так как свечение кристаллофосфоров всегда сопряжено с предваительным перебросом электронов в зону проводимости, возможность его связана с кристаллическим состоянием вещества, то люминесцентюе исследование катализаторов-кристаллофосфоров на носителях дает, дополнение к рентгеновскому и магнитному анализу, новую возможюсть обнаружить зарождение кристаллической фазы и изучить ее роль активности катализаторов полупроводникового типа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами каталитического и люминесцентного исследования служили экись цинка и сернистый цинк. Окись цинка исследовалась в виде адсорбционных слоев на силикагеле, сернистый цинк — как в чистом виде, так и с добавлением активатора — меди.

Каталитическая активность образцов изучалась на реакции разложения метанола в проточной установке. Ход реакции измерялся газометрически. Схема установки дана на рис. 1.

Дважды перегнанный абсолютный метиловый спирт с показателем преломления $n = 1,3330$ капал из капельной воронки *а* для испарения в стеклянную трубку *б*, обогреваемую печью до $t = 180°$. Пары метилового спирта поступали затем в реактор из молибденового стекла *в*, снабженный футляром для термометра.

Основное направление процесса выражается уравнением

$$CH_3OH \rightarrow CO + 2H_2;$$

оно, однако, всегда в той или другой степени осложняется вторичной реакцией

$$2CO \rightarrow CO_2 + C.$$

Образующиеся при разложении метанола газы проходили для конденсации через холодильник с водяным охлаждением, приемник жидкого конденсата *г* и поступали

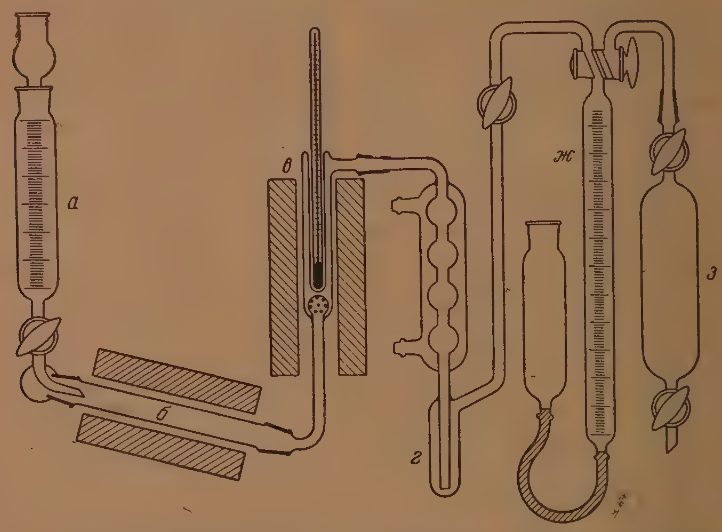


Рис. 1. Схема установки для каталитического разложения метанола

в газовую бюретку *ж*. Газ для анализа собирался в пипетку *з*. Температура опыта измерялась термометром на 500° и регулировалась при помощи реостатов с точностью ±1°.

Скорость подачи метанола была всегда постоянной и составляла 0,10 мл/мин.

Опыты проводились, как правило, при температурах 375, 360, 345, 315°, начиная с более высокой.

Для проверки неизменности активности образцов после проведения серии опытов измерялась активность катализаторов при первой температуре.

Интенсивность люминесценции образцов измерялась на люминесцентном фотометре малых яркостей типа ИФТ-51 при возбуждении ультрафиолетом от лампы ПРК-2 с фильтром Вуда.

Время затухания послесвечения определялось визуально при полной адаптации глаза на темноту до исчезновения видимого на-глаз свечения.

Катализатор — окись цинка на силикагеле. Катализаторы готовились адсорбцией $Zn^{\cdot\cdot}$ силикагелем из раствора азотнокислого цинка с последующим упариванием. Полученный катализатор прокаливался затем для разложения нитрата в течение 2 час. при $t = 400°$.

В работе использовался крупнопористый силикагель Воскресенского завода с удельной поверхностью 300 м²/г. Поверхность силикагеля определялась по теплоте смачивания метиловым спиртом. Для более равномерного распределения катализатора по поверхности носителя исходный силикагель растирался в тонкий порошок. Полученный порошкообразный катализатор прессовался в таблетки, которые раскалывались затем на кусочки одинаковой величины.

Катализаторы изучались в широком интервале заполнений силикагеля окисью цинка от 0,0002 до 0,1 моноатомарного слоя.

Поскольку реакция разложения метанола на окиси цинка имеет нулевой порядок [2, 7], за общую активность катализатора принимался объем газа, выделяющегося в единицу времени.

Общая и удельная активность катализатора как функция степени заполнения для $t = 360°$ представлена на рис. 2. Как видно из рисунка, общая активность образцов до степени заполнения $\alpha = 0{,}05$ прямо пропорциональна степени заполнения, а затем резко возрастает с ростом количества нанесенной ZnO. Удельная активность в этом же интервале заполнений слабо зависит от α, после чего также растет с увеличением степени заполнения силикагеля окисью цинка.

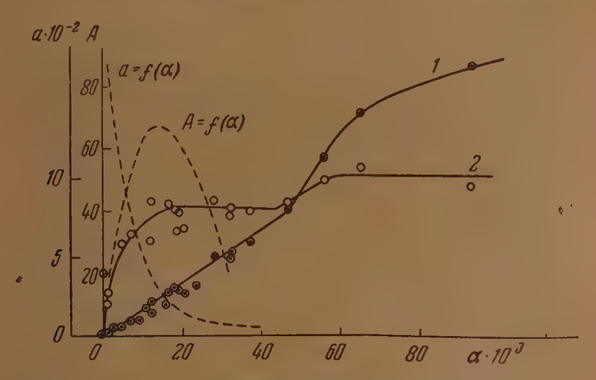


Рис. 2. Кривая *1*— общая, кривая *2*— удельная активности катализаторов ZnO/SiO_2 в зависимости от степени заполнения

На рис. 2 для сравнения пунктиром проведены типичные кривые активности для металлических адсорбционных катализаторов *.

Из приведенных рисунков видно, что в случае окиси цинка на силикагеле мы несомненно имеем особый вид кривых активности по заполнению. характеризующийся отсутствием максимумов активности, резко отличных от кривых для атомарно-активных металлических адсорбционных катализаторов.

Найденная аномалия, которая впервые встретилась именно при переходе к трудно восстанавливаемым окисным катализаторам, указывает на то, что в данном случае, в противоположность металлам, активность катализатора тесно связана с кристаллической фазой. Это подтверждается люминесцентным исследованием катализаторов. Оказалось, что при нанесении окиси цинка на силикагель начало заметной каталитической активности (при $\alpha \approx 0{,}0005$) совпадает с появлением оранжево-желтой люминесценции, характерной для кристаллической окиси цинка.

Несомненно, однако, что эта активная кристаллическая фаза при малых заполнениях находится в особом состоянии, так как энергия активации для катализаторов с малыми степенями заполнения оказывается заметно пониженной.

На рис. 3 показана зависимость величины энергии активации от содержания в катализаторах окиси цинка. Как видно из приведенной кривой, энергия активации снижается от 42 ккал для концентрированных образцов ($\alpha \approx 0{,}01$) до 20 ккал для весьма разбавленных катализаторов

* В случае металлических катализаторов, зависимость общей активности от степени заполнения носителя активным веществом выражается, как правило, кривыми, проходящими через максимум, лежащий при малых α (порядка 10^{-3} монослоя). Удельная активность катализаторов или также проходит через максимум при степенях заполнения 10^{-4}—10^{-3} моноатомарного слоя, или экспоненциально спадает, начиная с $\alpha \sim 0$ до сотых-десятых долей монослоя.

($\alpha \approx 0{,}0005$). В этом отношении катализаторы ZnO/силикагель также резко отличаются от нанесенных металлических катализаторов (например, Pt/носитель), у которых энергия активации не зависит от заполнения [5].

Если принять, как указывают полученные кривые [$A(\alpha)$, $a(\alpha)$], что в противоположность металлам в окисных катализаторах типа ZnO кристаллическая фаза играет столь существенную роль, что с ее исчезновением исчезает и активность, то возникает вопрос, какова же здесь роль кристаллической фазы; связана ли активность этих катализаторов с какими-либо элементами кристаллической структуры, например с мультиплетами,

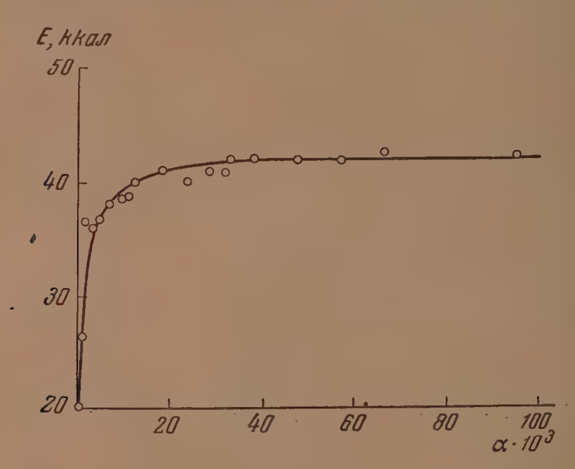


Рис. 3. Изменение энергии активации каталитического разложения метанола на образцах ZnO/SiO_2 при различном заполнении силикагеля окисью цинка

или кристаллическая фаза является лишь производителем и носителем активных центров также атомной природы, но которые не могут быть отделены от этой фазы.

Несмотря на существующее многообразие взглядов на природу центров свечения, из теории люминесценции известно, что высвечивание световой суммы, поглощенной кристаллофосфором, происходит всегда на отдельных атомах активатора, но не на элементах решетки. Активатором могут служить как атомы примеси, так и сверхстехиометрические атомы металла данного фосфора.

Сернистый цинк с добавками меди является одним из наиболее детально изученных кристаллофосфоров; при этом он является активным катализатором разложения метанола [8].

Для того чтобы выяснить тождество или различие центров катализа и свечения, нами было проведено параллельное исследование влияния микродобавок меди на люминесцентные и каталитические свойства сернистого цинка.

Катализаторы-фосфоры ZnS·Cu готовились обработкой сернистого цинка раствором азотнокислой меди с последующим упариванием и прокалкой образцов в муфельной печи при $t = 800°$. Исходными веществами служили «чистый для люминесценции» сернистый цинк и дважды перекристаллизованная из бидестиллата азотнокислая медь марки «чистая для анализа».

Содержание меди в исследуемых образцах менялось в широких пределах от 10^{-7} до 10^{-1} г меди/г сернистого цинка.

Результаты параллельного исследования люминесцентной способности ZnS·Cu (яркости свечения и времени послесвечения) и каталитической активности приведены на рис. 4—6.

Кривая *1* рис. 4 представляет изменение интенсивности свечения в услов-…х единицах в зависимости от содержания меди в сернистом цинке, кри-…я *2* — каталитическую активность образцов. Из рис. 4 видно, что интен-…вность свечения имеет два максимума при содержании 4—6·10⁻⁷ г …ди на 1 г сернистого цинка и ~5·10⁻⁴ г/г.

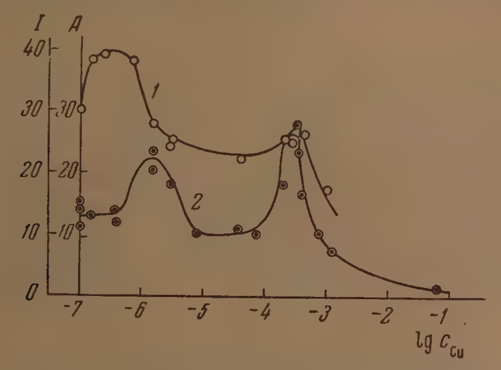


Рис. 4. Зависимость интенсивности свечения (кривая *1*) катализаторов-люминофоров ZnS·Cu и их каталитической активности (кривая *2*) при разложении метанола от содержания меди
1—$I = f(c_{Cu})$, *2* — $A = f(c_{Cu})$

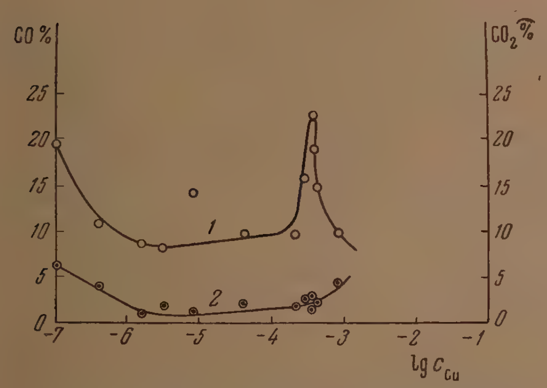


Рис. 5. Изменение состава газа, образующегося при разложении метанола на образцах ZnS·Cu, в зависимости от содержания меди.
1—% CO, *2* — % CO_2

Кривая активности* ZnS·Cu имеет аналогичный ход: на кривой также …меются два максимума, отвечающие содержанию меди $2 \cdot 10^{-6}$ г/г серни-…того цинка и $5 \cdot 10^{-4}$ г/г, из которых первый максимум близок, а второй—…очно совпадает с максимумом свечения.

Анализ выделяющегося газа показал, что наиболее близко к стехиомет-…ическому уравнению:

$$CH_3OH \rightarrow CO + 2H_2,$$

…етанол разлагается как раз на образцах с содержанием меди $5 \cdot 10^{-4}$ г/г …ернистого цинка, отвечающих максимуму активности и максимуму све-…ения, причем максимум содержания CO в газовой смеси выражен очень

* Разложение метанола, как и в случае окиси цинка, протекает по нулевому по-…ядку; активность образцов определялась числом миллилитров газа, выделявшегося … единицу времени.

резко. Результаты анализа газа для катализаторов с различным содер-
нием меди приведены на рис. 5.

Изучение температурной зависимости активности образцов показа
что величина энергии активации для чистого сернистого цинка (около
ккал) близка к значению E для окиси цинка (42 ккал). Добавление
меди к сернистому цинку сильно меняет видимую энергию активации

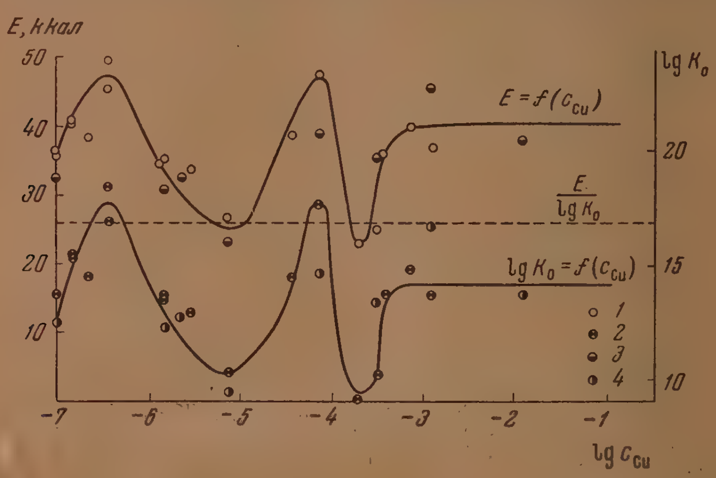


Рис. 6. Изменение энергии активации каталитического разложения метанола в зависимости от содержания меди в образцах ZnS·Cu (точки *1*, *2*, *3*, *4* относятся к образцам катализаторов, полученным из двух разных порций исходного ZnS)

Изменение энергии активации катализаторов в зависимости от сод
жания меди представлено на рис. 6. На кривой видны два максимум
два резких минимума, причем второй минимум, отвечающий велич
$E = 24$ ккал, лежит при $c_{Cu} = 5 \cdot 10^{-4}$ г/г, точно совпадающей с максима

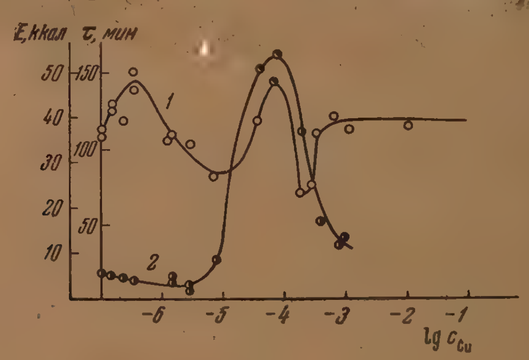


Рис. 7. Изменение: кривая *1* — энергии активации каталитического разложения метанола и кривая *2* — времени послесвечения для катализаторов-фосфоров ZnS·Cu при различном содержании меди

ной каталитической активностью образцов. Нижняя кривая рис. 6 вы
жает изменение предэкспоненциального множителя $\lg K_0$ в зависимости
концентрации меди. Как видно, предэкспоненциальный множител

нергия активации изменяются симбатно, причем их отношение остается остоянным и равным 2,6 (см. пунктирную кривую рис. 6).

На рис. 7 приведены результаты измерений времени затухания послевечения в минутах для тех же катализаторов (кривая 1) вместе с данными о энергии активации (кривая 2). Сопоставление этих кривых показывает, то наибольшим послесвечением обладают образцы с повышенной энергией активации (50 ккал).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таким образом, исследование окиси цинка, нанесенной на силикагель, ривело к выводу, что ее активность тесно связана с кристаллической азой.

С другой стороны, Б. Н. Долгов с сотр. [8] пришли к заключению, что кись цинка и сернистый цинк очень сходны по своим каталитическим войствам при разложении метанола. Результаты наших исследований одтверждают эти данные. Так, оказалось, что изученные нами чистые кись цинка и сернистый цинк имеют близкие значения энергии активации ≈ 40 ккал. Поэтому можно считать, что активные центры у ZnO ZnS являются общими, и их природа может быть выявлена на основе опоставления люминесцентных и каталитических свойств такой хорошо зученной системы, как $ZnS \cdot Cu$.

Исследование люминесцентных свойств чистой окиси [9—11] и сульфида инка [12] привело к выводу, что в обоих случаях ответственным за люинесценцию является сверхстехиометрический цинк в виде отдельных томов или ионов в узлах или междоузлиях решетки. А. М. Русанова [13], сследуя интенсивность свечения фосфоров $ZnS \cdot Cu$, получила кривую налогичную нашей кривой на рис. 4. На основании спектральных данных первый максимум (при $c_{Cu} = 10^{-7}$ г/г), отвечающий образцам с голубым свечением, был приписан цинковым атомным центрам, второй максиум для фосфоров с $c_{Cu} = 10^{-4}$ г/г с характерным зеленым свечением — едным центрам (единичным атомам меди).

Основываясь на этих данных и на установленном нами параллелизме ежду каталитическими и люминесцентными свойствами катализаторовосфоров $ZnS \cdot Cu$, можно сделать вывод, что центрами катализа и центами люминесценции чистых окиси цинка и сернистого цинка являются верхстехиометрические единичные атомы или ионы цинка. В случае же рнистого цинка, активированного медью, в качестве активных центров области второго максимума функционируют единичные атомы или ионы еди.

Характерно, что при концентрациях меди $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ г/г наблюдается езкое падение как каталитической активности, так и люминесцентной особности сернистого цинка (рис. 4), т. е. медь одновременно является каталитическим ядом и тушителем люминесценции.

Поскольку максимум содержания окиси углерода в газовой смеси точности совпадает с максимумом интенсивности свечения медных центров ис. 4 и 5) и максимумом их каталитической активности, то, следователь-, наиболее близко к стехиометрическому соотношению метанол разлается именно на атомах меди.

Изучение температурной зависимости активности образцов показало, о второй минимум на кривой энергии активации также совпадает с маимумом свечения, характерным для меди, и отвечает наибольшей активсти медных центров.

Таким образом, медные центры обладают значительно меньшей энергией активации ≈ 24 против 38 ккал для чистого сернистого цинка.

Интересным экспериментальным фактом является также совпадение ксимума времени послесвечения образцов с максимумом энергии активации (рис. 7).

Поскольку наибольшим послесвечением обладают кристаллофосфор у которых электроны располагаются на глубоких локальных уровн найденная закономерность говорит об определенной связи между вели ной энергии активации каталитического процесса и глубиной электрон уровней в кристалле.

Общим результатом нашего исследования является вывод, что и в с чае полупроводниковых катализаторов-люминофоров (ZnO, ZnS) акт ные центры имеют не кристаллический, а атомный характер, представл отдельные сверхстехиометрические атомы или атомы примеси (Zn, С сидящие в особых местах решетки, например в междоузлиях. Таким об зом, по самой природе активных центров окисные катализаторы не от чаются от металлических, и атомный характер этих центров являет видимо, вполне универсальным свойством.

Однако, в отличие от металлических катализаторов — платины, п ладия, меди, серебра, железа,— у которых каталитически активная ат ная фаза может быть получена вне материнской кристаллической фа у катализаторов типа ZnO, ZnS и, вероятно, у других трудно восстанав ваемых окислов, эта атомная фаза (например, Zn-атомы) возникает то ко вместе с кристаллической фазой материнского вещества, наприм окисью цинка.

Однако дело здесь, повидимому, не в том, что кристаллическая ф необходима для самого катализа, например, как поставщик электронов зоны проводимости. Специально поставленные опыты показали, что ато меди, посаженные вместо ZnS на поверхность силикагеля и сернокислого рия,— носителей, практически не обладающих полупроводников свойствами,— не теряют способности интенсивно вести каталитичес распад метанола, притом практически с той же энергией активации, и на решетке ZnS ($\sim$24 ккал).

Разложение метанола проводилось на катализаторах Cu/SiO_2, $Cu/BaSO_4$ и С + SiO_2 (последний катализатор представлял собой механическую смесь металл ской меди и силикагеля). Все изученные образцы были крайне нестабильны: ак ность их быстро падала по мере реакции. Наиболее устойчивым оказался катал тор Cu/SiO_2, приготовленный адсорбционным способом, значительно быстрее спад активность у катализаторов, приготовленных методом упаривания; катализатор, п ставляющий собой механическую смесь металлической меди с силикагелем, уже ч несколько минут после начала реакции оказался практически неактивным.

Во всех случаях катализаторы готовились из аммиаката меди с последующим становлением в токе электролитического водорода при $t = 260°$, металлическая получалась восстановлением окиси меди, приготовленной из медного купороса. Б приготовлено несколько катализаторов, значительно отличающихся по степени за нения (от тысячных до десятых долей монослоя).

Полученные данные приведены в табл. 1. Как видно из таблицы, состав газа, разующегося при разложении метанола, и величина энергии активации не зав от количества нанесенной меди и природы подкладки (SiO_2, $BaSO_4$, ZnS).

Разложение метанола на всех медных адсорбционных катализаторах протек в основном, в направлении образования окиси углерода ($\sim$20% по объему) л с незначительной примесью двуокиси ($\sim$2% по объему). Среднее значение эне активации для этих катализаторов $\sim$22 ккал.

Сопоставление этих данных с результатами, полученными для обра $ZnS \cdot Cu$ в максимуме люминесцентной и каталитической активности ных центров, говорит о совпадении состава газа и энергии активации разложении метанола как на адсорбционных медных катализаторах, и на катализаторе-люминофоре $ZnS \cdot Cu$.

Полученный результат ясно показывает тождество активных мед центров в этих обоих случаях (Cu-атомы) и о том, что природа носителя них не играет особой роли, как и для других металлических ансамб [3—6]. Единственное существенное различие между катализатор Cu/SiO_2, $Cu/BaSO_4$ и $ZnS \cdot Cu$ заключается в большей устойчивости пос ней системы, вероятно, за счет большей закрепленности атомов меди решетке ZnS.

Таблица 1

Катализатор	Степень заполнения	Состав газа в процентах				E, $\frac{кал}{моль}$	Способ приготовления
		CO_2	CO	H_2	остаток		
$\frac{Cu}{SiO_2}$	0,00516	—	—	—	—	20 000	Упаривание SiO_2 с раствором, восстановление
$\frac{Cu}{SiO_2}$	0,024	—	—	—	—	25 000	То же
$\frac{Cu}{SiO_2}$	0,036	2,8	18,4	77	1,8	—	» »
$\frac{Cu}{SiO_2}$	0,038	2,5	21,3	70,5	5,7	19 000	Адсорбция $Cu^{\cdot\cdot}$ из раствора, восстановление
$\frac{Cu}{SiO_2}$	0,048	1,5	19,8	74	4,7	—	Упаривание SiO_2 с раствором, восстановление
$\frac{Cu}{SiO_2}$	0,0125	—	—	—	—	21 000	То же
$\frac{Cu}{SiO_2}$	0,125	2,2	17	—	—	24 500	» »
$\frac{Cu}{BaSO_4}$	0,225	—	—	—	—	19 000	Упаривание $BaSO_4$ с раствором, восстановление
$\frac{Cu}{BaSO_4}$	0,45	1,2	21,3	68	9,5	22 000	То же
ZnS·Cu	$3,3 \cdot 10^{-4}$ г/г	5,5	19,4	74,3	0,8	24 000	Упаривание ZnS с раствором, прокалка $t = 800°$

Особая роль кристаллической фазы у катализаторов типа ZnO, т. е. у трудно восстанавливаемых окислов, может быть лучше понята, если учесть резкое термодинамическое отличие таких окислов от металлических катализаторов типа платины, меди, железа и т. д., заключающееся в крайне незначительной упругости диссоциации этих окислов. Это ведет к тому, что свободная энергия их восстановления

$$MeO + H_2 \rightleftarrows Me + H_2O$$

велика и положительна, и равновесие, даже при незначительном парциальном давлении водяного пара, смещено целиком в сторону окисленной фазы.

В табл. 2 сопоставлены для сравнения свободные энергии восстановления ряда окислов и равновесные упругости паров воды, выше которых невозможно существование металлической фазы, при общем давлении $p = 1$ атм и температуре восстановления 400° С.

Эта таблица ясно показывает, что ниже железа получение катализаторов в металлическом состоянии путем восстановления становится в реальных условиях катализа термодинамически невозможным из-за крайне незначительных равновесных упругостей водяного пара.

Например, в то время как для железа металлическое состояние возможно еще при $p \approx 180$ мм водяного пара *, для цинка получение и со-

* Эта цифра относится к обычному металлическому железу. Каталитически активное атомарное железо обладает большей энергией связи с кислородом [14], и поэтому равновесная упругость паров воды для него значительно ниже (около 0,1—0,5 мм). Аналогичное снижение равновесного давления паров воды наблюдается и для других активных металлов. Поэтому значение p_{H_2O}, приведенное в табл. 2, дает верхнюю границу этой величины, которую нужно уменьшить на один-полтора порядка.

хранение металлического состояния требует осушки газа ниже 10^{-2} мм, а для хрома ниже $4 \cdot 10^{-5}$ мм водяного пара (или соответствующего освобождения его от кислорода), что практически никогда не осуществляется в реальных условиях катализа. Поэтому цинк, хром, ванадий и аналогичные металлы в этих условиях всегда будут функционировать в виде окисной фазы. Кроме того, термодинамический расчет показывает, что восстановлением водородом при атмосферном давлении цинк вообще не может быть получен в твердом состоянии, так как равновесное давление паров цинка оказывается ниже упругости его насыщенного пара при температурах восстановления [15].

Таблица 2

Окислы	Исходный окисел	Свободная энергия восстановления ΔZ на г-атом Me (в кал.)	$p_{H_2O}(T=700°, p=1$ атм)
Легко восстанавливаемые	PdO	—	1 атм
	CuO	—28 100	1 атм
	Ag_2O_3	—26 700	1 атм
	NiO	—8 352	$9,95 \cdot 10^{-1}$
	FeO	+ 2 350	$1,8 \cdot 10^{-1}$
Трудно восстанавливаемые	ZnO	+ 16 470	$1,2 \cdot 10^{-5}$
	V_2O_5	+ 41 200	$6,9 \cdot 10^{-6}$
	Cr_2O_3	+ 35 160	$4,8 \cdot 10^{-8}$
	MnO	+ 33 500	$3 \cdot 10^{-11}$

Из вышеизложенного ясно, что металлическая фаза для катализаторов типа ZnO сама по себе термодинамически не может реализоваться в условиях катализа. Наоборот, она становится возможной, когда металлические атомы остаются частично включенными в решетку исходного окисла. Такое «полувосстановленное» состояние требует значительно меньшей затраты свободной энергии и, как показывают многочисленные люминесцентные исследования, довольно легко реализуются при приготовлении и тренировке люминофоров (образование плавней, прогрев, восстановление).

Таким образом, чисто атомное состояние (атом металла + носитель) для катализаторов типа ZnO, т. е. для всех трудно восстанавливаемых окислов термодинамически не осуществимо в обычных условиях катализа. Наоборот, кристалло-активное состояние этих атомов (атом металла + решетка исходного окисла) является легко достижимым и достаточно устойчивым.

На основании изложенного можно придти к выводу, что кристаллическая фаза у окисных катализаторов полупроводникового типа является не каталитически деятельным фактором, а только производителем и фиксатором активной атомной фазы, без которой эта последняя (в противоположность металлам типа Pt, Pd, Ni, Fe, Cu, Ag) термодинамически не может возникнуть в условиях катализа.

Еще раз подчеркнем, что найденная идентичность медных центров в решетке ZnS и на поверхности силикагеля в данном случае не дает основания приписывать кристаллической фазе полупроводника какую-либо бо́льшую роль, чем генератора и фиксатора атомной фазы. Можно ли отделить также атомы цинка от решетки полупроводника с сохранением их каталитических свойств — покажет будущее исследование.

ВЫВОДЫ

1. Методом теории ансамблей установлено, что каталитическая активность катализатора-люминофора ZnO возникает вместе с появлением люминесцирующей кристаллической фазы.

2. В то же время путем совместного изучения каталитических и люминесцентных свойств системы ZnS·Cu найдено, что активные центры катализа совпадают с центрами свечения и, следовательно, имеют не кристаллическую, а атомно-ионную природу, представляя сверхстехиометрические атомы цинка или атомы меди (примеси).

Установлено также, что каталитические свойства меди сохраняются,

существенных изменений, при замене полупроводникового носителя S диэлектриками SiO_2 и $BaSO_4$.

3. Термодинамическим расчетом показано, что в случае трудно восстанавливаемых окислов (ZnO, Cr_2O_3, V_2O_5 и др.) получение металлической фазы в условиях катализа практически невозможно, и роль активных центров играют «полувосстановленные» атомы металла, внедренные в кристаллическую решетку окисла.

Таким образом, каталитическая активность в случае полупроводниковых катализаторов, как и в случае металлических, обусловлена наличием атомной фазы. Кристаллическая же фаза сама по себе неактивная, играет роль производителя и закрепителя атомных центров, которые в этом случае термодинамически не способны образоваться вне кристаллической решетки исходного окисла.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
8.III.1955

ЛИТЕРАТУРА

A. Schleede, M. Richter, W. Schmidt, Zs. anorg. Chem., 223, 49, 1935.
А. Б. Шехтер, Ю. Ш. Мошковский, ДАН, 72, 339, 1950; Изв. АН СССР ОХН, № 4, 354, 1949.
Н. И. Кобозев, Уч. зап. МГУ, 86, 29, 1946.
Н. И. Кобозев, Н. А. Решетовская, Журн. физ. химии, 23, 388, 1949.
В. И. Шехобалова, И. В. Крылова, Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 26, 703, 1952.
Н. И. Кобозев, В. Б. Евдокимов, И. А. Зубович, А. Н. Мальцев, Журн. физ. химии, 26, 1349, 1952.
H. Dohse, Zs. phys. Chem., (B)8, 159, 1930.
Б. Н. Долгов, М. И. Карпинский, Н. И. Силина, Химия тверд. топл., 5, 407, 1934.
Ф. И. Вергунас, Ф. Ф. Гаврилов, ДАН, 57, 31, 1947.
К. В. Шалимова, ДАН, 78, 1127, 1951.
Ф. И. Вергунас, Г. А. Коновалов, ЖЭТФ, 23, 712, 1952.
А. А. Черепнев, ЖЭТФ, 21, 332, 1951.
А. М. Русанова, Изв. АН СССР, сер. физ., 15, 754, 1951.
Almquista, Black, Journ. Amer. Chem. Soc., 48, 2814, 2820, 1926.
Я. И. Герасимов и А. Н. Крестовников. Химическая термодинамика в цветной металлургии, М., Металлургиздат, 1933.

СМЕШАННЫЕ АДСОРБЦИОННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

II. АКТИВНОСТЬ СМЕШАННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА СУЛЬФАТАХ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ м-НИТРОФЕНОЛА

И. А. Зубович

В предыдущем сообщении [1] было показано, что значения экстремум каталитической активности разведенных слоев смешанных металлич ских адсорбционных катализаторов приходятся на простые стехиом рические отношения атомов металлов на поверхности носителя.

Простота и устойчивость наблюдаемых стехиометрических отношен указывает именно на атомарное взаимодействие компонентов в смешанн адсорбционных катализаторах. Характер такого взаимодействия и акти ность образующихся на поверхности носителя структур, как указывало в первом сообщении, должны в конечном итоге зависеть от их электрон ного строения и наличия неспаренных электронов в атомах взаимодейс вующих элементов. Для развития этого представления интересно просл дить, будут ли найденные при разложении перекиси водорода закономе ности по активности смешанных катализаторов выполняться при други каталитических процессах.

Для понимания природы процессов, протекающих при отравляюще действии одного металла на другой в разведенных слоях смешанных а сорбционных катализаторов, важное значение имеет анализ кривых акти ности на основе теории отравления [2].

Настоящая работа посвящена исследованию поставленных вопросо

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На примере реакции восстановления м-нитрофенола изучена ката литическая активность следующих смешанных адсорбционных катали заторов на сульфатах щелочно-земельных металлов:

$$\mathrm{Pt}\,(a\ \text{вес. \%}) + n\ \text{вес. \%}\ \mathrm{Ag},\quad \mathrm{Pd}\,(a\ \text{вес. \%}) + n\ \text{вес. \%}\ \mathrm{Ag},$$
$$\mathrm{Pt}\,(a\ \text{вес. \%}) + n\ \text{вес. \%}\ \mathrm{Au},\quad \mathrm{Pd}\,(a\ \text{вес. \%}) + n\ \text{вес. \%}\ \mathrm{Au},$$
$$\mathrm{Pt}\,(a\ \text{вес. \%}) + n\ \text{вес. \%}\ \mathrm{Pd},$$

где a и n выражают соответственно концентрацию постоянного и перемен ного компонентов в весовых процентах по отношению к весу носителя

П р е п а р а т ы и м е т о д. Сульфаты щелочно-земельных металлов были специально синтезированы и отличались высокой степенью частоты [1].

Для получения катализаторов брались химически чистые платинохлористоводородная кислота $H_2[PtCl_6]\cdot 6H_2O$ и хлористый палладий $PdCl_2$. Продажный препарат $AgNO_3$ (чистый для анализа) специально очищался [1].

Препарат м-нитрофенола $HO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ очищался методом двукратного осаждения из спиртового раствора водой (применяемый этиловый спирт перегонялся). Температура плавления полученного препарата 96,1°.

Катализаторы готовились по методике, описанной в первом сообщении [1]. Электролитический водород, поступающий в «гуськи» для восстановления катализаторов, промывался тридестиллатом, проходил каталитическую печь с платинированным асбестом, накаленным до 350°, склянки с концентрированным щелочным раствором $KMnO_4$, плюмбитом натрия и тридестиллатом, осушался в колонке, заполненной плавленым $CaCl_2$ и поступал в трубку со стеклянной ватой, предварительно

ромытой при кипячении. В работе во всех случаях использовалась дистиллированя вода (трижды перегнанная в аппарате из стекла пирекс).

Для измерения скорости реакции применялся газометрический метод. Специальй механизм приводил кинетическую колбочку особой конструкции в движение со оростью 400 поступательно-встряхивающих толчков в минуту, что вполне удовлеоряло требованиям протекания реакции в кинетической области и воспроизводимоі опытов. О скорости восстановления м-нитрофенола мы судили по количеству поотившегося водорода (условия нормальные) в начальный период реакции. Наблюдаея активность A выражалась в см^3 H_2 в минуту. Опыты проводились в широком тервале температур (от 25 до 80°).

Во всех опытах для одного определения бралось 0,2 г катализатора и 30 мл водго раствора м-нитрофенола концентрации 0,0111 моль/л. При обработке результав принимались значения, полученные по экспериментальным данным трех серий тализаторов, применявшихся для каталитических опытов в день приготовления осстановления). Для каждого катализатора одной серии проводилось два определея.

Приготовление катализаторов и каталитические определения проводились в атсфере, максимально обеспыленной и не содержащей газообразных токсических цеств. Вся посуда, в которой получались катализаторы и готовились растворы, сьма тщательно обрабатывалась и промывалась. Катализаторы после восстановения запаивались в ампулы.

Результаты исследования. Полученные экспериментальные данные иведены в табл. 1—2 и на рис. 1—7. В графиках активности сплошной линией изобрана наблюдаемая активность A катализаторов как функция количества варьируего компонента v(Pt + Ag); v(Pt + Au); v(Pd + Ag); v(Pd + Au); v(Pt + Pd). унктирная кривая (рис. 2) дает сумму активности отдельно взятых компонентов (по кону простой аддитивности). Заштрихованными кружками, треугольниками и квадтами на оси ординат дана активность катализаторов с содержанием одного постоного компонента в носителях.

Таблица 1

Pt (0,1 вес. %) + n вес. % Ag на $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$. Восстановление м-нитрофенола (t = 25° C)

Содержание Pt и Ag в вес. %	Отношение числа атомов Pt к Ag		Наблюдаемая активность		
	Pt	Ag	на $CaSO_4$	на $SrSO_4$	на $BaSO_4$
Pt (0,1)	Pt	—	1,630	1,667	1,900
Pt (0,1) + 0,0005 Ag	111	1	1,430	1,364	1,818
Pt (0,1) + 0,005 Ag	11	1	1,053	1,071	1,200
Pt (0,1) + 0,011 Ag	5	1	0,435	0,517	0,516
Pt (0,1) + 0,0275 Ag	2	1	0,102	0,083	0,100
Pt (0,1) + 0,055 Ag	1	1	0,037	0,050	0,060
Pt (0,1) + 0,082 Ag	1	1,5	0,027	0,030	0,032
Pt (0,1) + 0,11 Ag	1	2	0,020	0,027	0,030
Pt (0,1) + 0,22 Ag	1	4	0,012	0,012	0,012
Pt (0,1) + 0,33 Ag	1	6	0,010	0,006	0,008
Pt (0,1) + 0,44 Ag	1	8	0,008	0,006	0,008
Pt (0,1) + 0,55 Ag	1	10	0,006	0,005	0,006
Pt (0,1) + 0,66 Ag	1	12	0,005	0,005	0,006

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные данные позволяют сделать заключение, что специфика талитической активности платино-серебряных, платино-золотых, палдиево-серебряных, палладиево-золотых и платино-палладиевых адсорбонных катализаторов на сульфатах щелочно-земельных металлов при сстановлении м-нитрофенола, так же как и при разложении перекиси дорода [1], находится в зависимости от электронной структуры атомов речисленных элементов, т. е. от места их в периодической системе И. Менделеева.

В платино-серебряных (Pt + Ag) и палладиево-серебряных (Pd + Ag) катализаторах при восстановлении м-нитрофенола (табл. 1 и 2)

Таблица 2

Pd (0,0546 вес. %) + *n* вес. % Ag на $BaSO_4$.
Восстановление м-нитрофенола ($t = 25°$ C)

Содержание Pd и Ag в вес. %	Отношение числа атомов Pd к Ag		Наблюдаемая активность
	Pd	Ag	
Pd (0,0546)	Pd	—	1,578
Pd (0,0546) + 0,0005 Ag	111	1	1,250
Pd (0,0546) + 0,005 Ag	11	1	1,000
Pd (0,0546) + 0,011 Ag	5	1	0,500
Pd (0,0546) + 0,0275 Ag	2	1	0,167
Pd (0,0546) + 0,055 Ag	1	1	0,011
Pd (0,0546) + 0,082 Ag	1	1,5	0,009
Pd (0,0546) + 0,11 Ag	1	2	0,008
Pd (0,0546) + 0,22 Ag	1	4	0,008
Pd (0,0546) + 0,33 Ag	1	6	0,006
Pd (0,0546) + 0,44 Ag	1	8	0,005
Pd (0,0546) + 0,55 Ag	1	10	0,000
Pd (0,0546) + 0,66 Ag	1	12	0,003

первые малые концентрации серебра, при отношении числа атомов $\frac{Pt}{Ag}$ и $\frac{Pd}{Ag}$ и близких к единице, резко снижают активность платины и палладия, уменьшая скорость реакции на 97—99%. При дальнейшем увеличении концентрации серебра в носителях активность Pt + Ag и Pd + Ag катализаторов затухает и находится на грани чувствительности газометрической методики измерения.

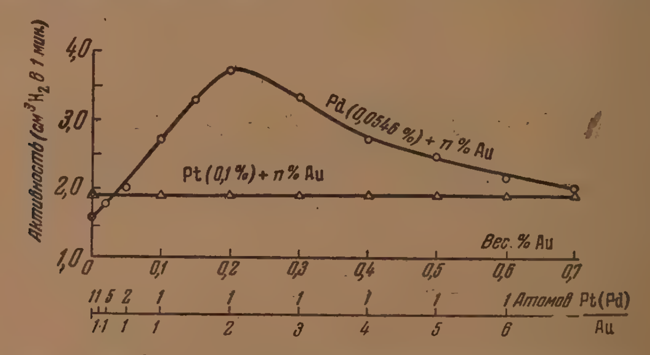


Рис. 1. Pt(Pd)+Au на $BaSO_4$. Восстановление м-нитрофенола ($t = 25°$ C)

В каталазных опытах [1], в отличие от восстановления м-нитрофенола, активность Pt + Ag и Pd + Ag катализаторов на сульфатах, начиная примерно с отношения $\frac{Pt(Pd)}{Ag} = \frac{1 \text{ атом}}{1 \text{ атом}}$ и выше, возрастает.

Снижение активности платино-серебряных и палладиево-серебряных катализаторов при восстановлении м-нитрофенола в пределах всех изученных концентраций, в отличие от разложения перекиси водорода, можно объяснить неактивностью серебра при восстановлении м-нитрофенола и неактивностью образовавшихся платино-серебряных и палладиево-серебряных структур.

Восстановление м-нитрофенола при участии рассматриваемых катализаторов следует уравнению нулевого порядка. Температурный коэффициент в интервале между 25 и 80° мало изменяется и практически близок единице. Тип кривых активности катализаторов устойчиво сохраняется при всех изученных температурах. Интенсивность отравляющего действия серебра на платину и палладий также не обнаруживает каких-либо признаков снижения.

В платино-золотых катализаторах (0,1 вес. % Pt + *n* вес. % Au на $BaSO_4$) широком интервале концентраций золота от 0,000914 до 0,704 вес. % при восстановлении м-нитрофенола, в отличие от разложения перекиси водорода [1], не проявляется отравляющего действия золота на платину. Общая активность катализаторов сохраняется практически на одном уровне при всех концентрациях золота (рис. 1).

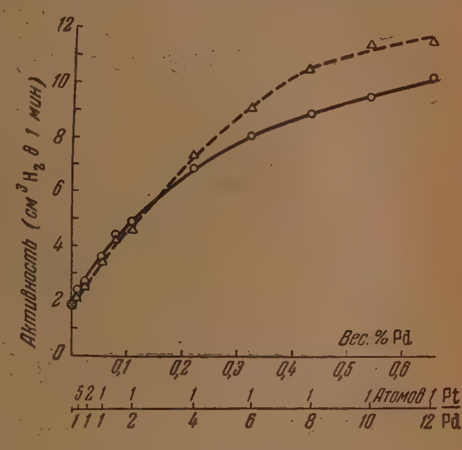


Рис. 2. Pt(0,1%) + *n*% Pd на $BaSO_4$. Восстановление м-нитрофенола ($t = 25°$ C)

Наблюдаемая активность палладиево-золотых катализаторов на $BaSO_4$ при восстановлении м-нитрофенола с увеличением концентрации золота в носителе (рис. 1) проходит через максимум. Наибольшая активность катализаторов, как и при разложении перекиси водорода, проявляется при отношении $\frac{Pd}{Au} = \frac{1 \text{ атом}}{2 \text{ атомам}}$. Дальнейшее увеличение содержания золота в носителе постепенно снижает активность Pd + Au катализаторов.

Чисто золотые катализаторы на $BaSO_4$ при восстановлении м-нитрофенола каталитической активности не проявляют.

Общая активность платино-палладиевых катализаторов (0,1 вес. % Pt + + *n* вес. % Pd) на $BaSO_4$ при восстановлении м-нитрофенола значительно увеличивается с повышением концентрации палладия в носителе (рис. 2) и при 0,653 вес. % Pd превышает активность 0,1 вес. % Pt в 5,32 раза.

Наблюдаемая активность платино-палладиевых катализаторов с уменьшенными в 10 раз концентрациями Pt и Pd в носителе (0,01 вес. % Pt + + $^1/_{10}$ *n* вес. % Pd) также возрастает с увеличением содержания палладия, но с относительно большей интенсивностью (учитывая концентрации Pt и Pd), чем в первом случае. Кривые активности в обоих случаях остаются совершенно аналогичными.

Из полученных результатов по восстановлению м-нитрофенола и разложению перекиси водорода [1] следует, что максимальное удельное отравляющее действие серебра на платину и палладий падает на его первые малые концентрации в носителе.

Золото как переменный компонент в платино-золотых и в палладиево-золотых катализаторах обладает явно иным каталитическим действием, чем серебро. Эффект сравнительно небольшого отравляющего действия золота имеет место только в платино-золотых катализаторах при разложении перекиси водорода [1]. В палладиево-золотых катализаторах, при обоих рассматриваемых каталитических процессах, увеличение концентрации золота в носителях оказывает положительное влияние на общую активность.

Для сравнительной характеристики каталитического действия золота и серебра в Pt + Au, Pd + Au, Pt + Ag и Pd + Ag катализаторах ин-

тересен и тот факт, что золото и серебро при восстановлении м-нитрофенола оба являются практически неактивными, но в то же время серебро оказывает сильное отравляющее действие на активность платины и палладия, а золото обладает активирующим действием на палладий и не дезактивирует платину.

Приведенные данные по восстановлению м-нитрофенола и разложению перекиси водорода[1] позволяют наметить следующие случаи (или типы) взаимодействия составных компонентов в разведенных слоях смешанных металлических адсорбционных катализаторов:

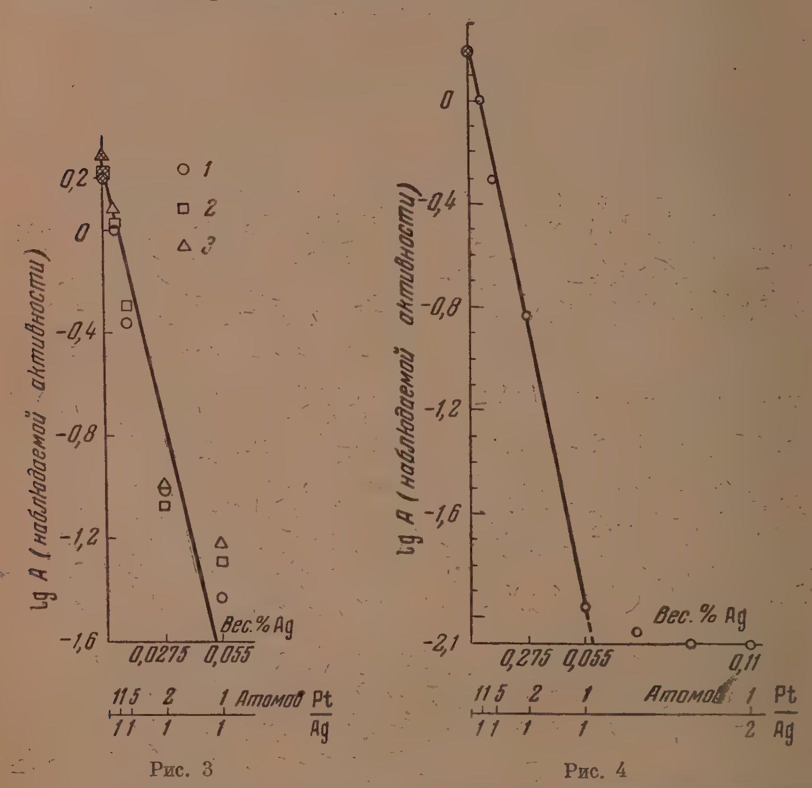


Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Pt(0,1% + n% Ag на $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$. Восстановление м-нитрофенола ($t = 25°$ C). *1* — на $CaSO_4$; *2* — на $SrSO_4$; *3* — на $BaSO_4$

Рис. 4. Pd(0,0546%) + n% Ag на $BaSO_4$. Восстановление м-нитрофенола ($t = 25°$ C)

1. Переменный компонент каталитически неактивен и на постоянный компонент действует отравляюще (Pt + Au катализаторы при разложении перекиси водорода, Pt + Ag и Pd + Ag катализаторы при восстановлении м-нитрофенола).

2. Переменный компонент каталитически активен, но действует на постоянный компонент при малых концентрациях резко отравляюще (Pt + Ag и Pd + Ag катализаторы при разложении перекиси водорода).

3. Переменный компонент не обладает каталитической активностью, но оказывает на постоянный компонент или активирующее действие, или же не дезактивирует его (Pd + Au катализаторы при катализе перекиси водорода и восстановлении м-нитрофенола и Pt + Au катализаторы при восстановлении м-нитрофенола).

4. Каталитически активный переменный компонент оказывает положительное действие на постоянный компонент. Наблюдаемая активность

смешанных катализаторов с увеличением концентрации переменного компонента возрастает (Pt + Pd катализаторы при восстановлении м-нитрофенола и разложении перекиси водорода).

Наблюдаемое при восстановлении м-нитрофенола и разложении перекиси водорода [1] резкое снижение активности платино-серебряных и палладиево-серебряных адсорбционных катализаторов с изменением в определенном интервале концентраций содержания серебра в носителе находится в согласии с основными выводами теории, предложенной Н. И. Кобозевым [2], применительно к отравлению катализаторов.

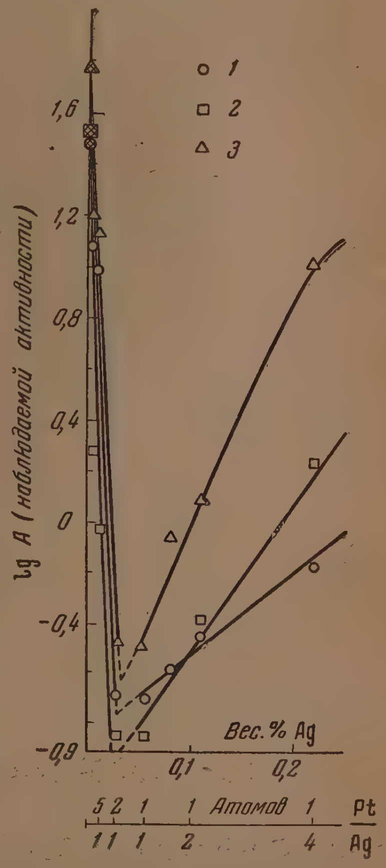


Рис. 5. Pt(0,1%) + n% Ag на $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$; каталазная активность ($t = 25°$ C). *1*— на $CaSO_4$; *2*— $SrSO_4$; *3* — на $BaSO_4$

Основные элементы теории применительно к анализу явлений отравления можно свести к следующим положениям: 1) поверхность катализаторов, в том числе адсорбционных катализаторов, состоит из собрания замкнутых «областей миграции», в которых все процессы, связанные с образованием активных структур, их отравлением, инактивацией, и прочие протекают независимо от подобных же процессов в соседних «областях»; 2) адсорбция молекул (атомов) яда (или отрицательно действующего компонента в смешанных адсорбционных катализаторах) рассматривается как флуктуационное заполнение миграционных областей, аналогичное заполнению этих областей каталитически активной аморфной фазой.

В основе теории лежит положение, что яд (или отрицательно действующий компонент в смешанных катализаторах) заполняет миграционные области не по законам термодинамического равновесия, а по законам случая, т. е. области находятся в состоянии равновесия «флуктуационного», а не термодинамического. Отравление определяется и измеряет не число активных центров, а полное число областей миграции (z^0) на поверхности катализатора, а поэтому весьма важной величиной, характеризующей отравление, является отношение g/z^0 (где g — число атомов, молекул яда). Для определения остаточной (наблюдаемой) активности A катализатора достаточно найти число ячеек с активными структурами (центрами), куда не попал ни один атом (молекула) яда, например атом серебра в платино-серебряных и палладиево-серебряных катализаторах. Экспериментальные данные, которыми мы располагаем, позволяют сделать заключение, что каждый атом отрицательно действующего компонента, попадая в область миграции, содержащую платиновые или палладиевые активные центры, дезактивирует их (вероятность этого можно считать равной единице, $\beta = 1$). Следовательно, задача сводится к определению остаточной активности катализатора как функции количества адсорбированного яда (отравляюще действующего компонента в смешанном адсорбционном катализаторе). Развиваемые Н. И. Кобозевым представления во всех случаях

приводят к экспоненциальной зависимости активности от количества адсорбированного яда g.

Дается следующее математическое выражение для остаточной (наблюдаемой) активности:

$$A = A_0 e^{-g/z^0}, \qquad (1)$$

где A_0 — активность неотравленного катализатора.

Продифференцировав уравнение (1), мы получим очень интересный вывод относительно изменения наблюдаемой активности (A) с возрастанием количества яда (g):

$$\frac{1}{A}\frac{dA}{dg} = -\frac{e^{-g/z^0}}{z^0} = \frac{1}{z^0 e^{g/z^0}}. \qquad (2)$$

Из уравнения (2) следует, что удельное действие яда должно падать с увеличением его количества. Наши результаты исследования активности катализаторов при разложении перекиси водорода [1] и восстановлении м-нитрофенола (табл. 1—2) отчетливо подтверждают этот вывод. Степень отравления катализаторов $1 - \frac{A}{A_0}$ и удельная степень отравления $\frac{1-(A/A_0)}{\alpha}$ (где A — остаточная активность катализаторов, A_0 — активность 0,1 вес. % Pt или Pd, α — вес. % Ag или Au в носителе) закономерно уменьшаются с увеличением концентрации действующего отравляюще переменного компонента.

Из уравнения (1) мы также имеем

$$\lg A = \lg A_0 - \frac{g}{z^0} 0{,}4343,$$

отсюда

$$\lg A = \lg A_0 - \frac{g}{2{,}3 \cdot z^0} \text{ или } \frac{\lg A}{\lg A_0} = \frac{g}{2{,}3 \cdot z^0}. \qquad (3)$$

Уравнение (3) позволяет нам рассчитать z^0 (полное число миграционных областей на поверхности катализатора). Если g выражено в граммолях (или грамм-атомах), а z^0 необходимо получить в абсолютных единицах, то правую часть уравнения (3) следует умножить на число Авогадро:

$$z^0 = 2{,}62 \cdot 10^{23} \frac{g}{\lg (A/A_0)}. \qquad (4)$$

Вычисление z^0 удобнее проводить графически. Например, по нашим данным отравляюще действуют на активность платины первые малые концентрации серебра, выраженные в вес. %. Тогда для вычисления z^0 можно воспользоваться формулой:

$$z^0 = \frac{2{,}62 \cdot 10^{23}}{100 \cdot 107{,}88 \cdot \operatorname{tg} \varphi}. \qquad (5)$$

На рис. 3—7 дано графическое выражение $\lg A = f(g)$ наблюдаемой активности ($\lg A$) от концентрации серебра как яда (g). Как видно из графиков, функция $\lg A = f(g)$ по нашим данным имеет практически линейный вид до больших глубин отравления. Излом прямой наблюдается при тех концентрациях переменного компонента, при которых скорость реакции резко замедляется или, наоборот, начинает вновь возрастать. Весьма показательным примером в этом отношении может служить изменение каталитической активности платино-серебряных катализаторов с изменением концентрации серебра при восстановлении м-нитрофенола и катализе перекиси водорода [1]. Четко выраженная здесь, как и в других

случаях, линейная зависимость $\lg A = f(g)$ является убедительным подтверждением того положения, что подвижность атомов серебра на поверхности носителя в пределах границ миграционных ячеек велика, и каждый атом серебра, находящийся в миграционной ячейке, может оказывать дезактивирующее влияние на активные структуры платины.

Расчет полного числа областей миграции z^0, проведенный по формуле (5), для катализаторов на сульфатах щелочно-земельных металлов, показывает табл. 3, что, в соответствии с требованием теории, и при разложении перекиси водорода [1], и при восстановлении м-нитрофенола значения z^0 оказываются близкими. Так, например, при разложении H_2O_2 для Pt + Ag катализаторов на всех сульфатах и на трех марках препарата $BaSO_4$, приготовленного при разных условиях и различной методике [1], значения z^0 лежат в пределах $2{,}4 \cdot 10^{17}$ — $3{,}1 \cdot 10^{17}$. Такое постоянство z^0 не является случайным. Оно дает объяснение тому факту, что на сульфатах щелочно-земельных металлов и всех марках одного и того же препарата $BaSO_4$ сохраняется характер и даже интенсивность отравляющего действия серебра на платину [1]. Все это указывает, что наряду с химической природой носителя важное значение имеет структура его поверхности (порядок величин z^0). Адсорбционные катализаторы при равных условиях должны тем меньше отравляться, чем на более мелкие ячейки разбита поверхность носителя, чем больше z^0. Рационально подобранный носитель может не только значительно повысить общую активность катализатора, но и сделать его менее чувствительным к отрицательному действию примесей. Поэтому установление закономерностей влияния носителя на катализатор приобретает важное значение для каталитической практики.

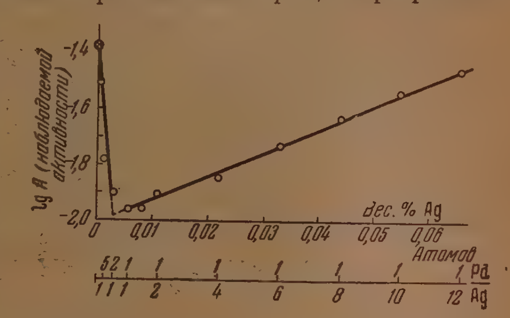


Рис. 6. Pd(0,00546%) + n% Ag на $BaSO_4$; каталазная активность ($t = 25°$ C)

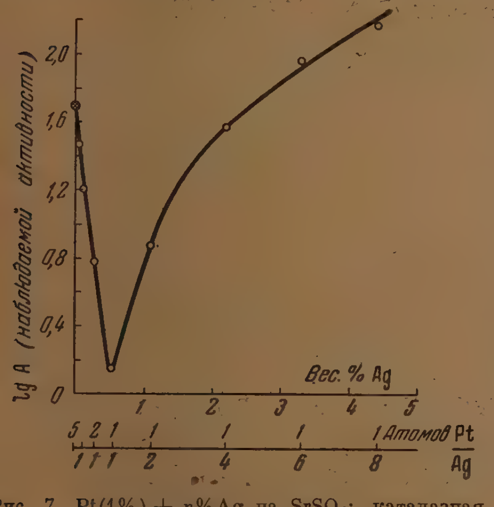


Рис. 7. Pt(1%) + n% Ag на $SrSO_4$; каталазная активность ($t = 25°$ C)

Из данных, приведенных в табл. 3, следует, что повышенное значение z^0 наблюдается для платино-серебряных катализаторов на $SrSO_4$, когда концентрация активных компонентов (Pt + Ag) увеличена в 10 раз (рис. 7). При таком увеличении содержания Pt и Ag на носителе возможно образование кристаллической фазы и увеличение z^0 за счет ее формирования.

По значению z^0 выпадает также платино-золотой катализатор на $BaSO_4$, где эффект отравляющего действия золота на платину выражен при разложении H_2O_2 сравнительно слабо.

Таблица 7

Реакция	Катализатор	[illegible]
Разложение H_2O_2	Pt (0,1 вес. %) + x вес. % Ag на $CaSO_4$	3.1
	То же » $SrSO_4$	2.8
	» » » $BaSO_4$ № 4	3.1
	» » » $BaSO_4$ № 5	2.4
	» » » $BaSO_4$ № 6	2.6
	Pt (0,01 вес. %) + $\frac{1}{10}$ x вес. % Ag на $BaSO_4$ № 4	1.2
	Pt (0,0546 вес. %) + $\frac{1}{2}$ x вес. % Ag на $BaSO_4$ № 4	2.8
	Pt (1 вес. %) + 10 x вес. % Ag на $SrSO_4$	34.3
	Pt (0,1 вес. %) + x вес. % Au на $BaSO_4$ № 4	40.5
Восстановление м-нитрофенола	Pt (0,1 вес. %) + x вес. % Ag на $CaSO_4$	5.5
	То же » $SrSO_4$	5.4
	» » » $BaSO_4$ № 4	5.2
	Pd (0,0546 вес. %) + x вес. % Ag » $BaSO_4$ № 4	6,6

Резюмируя, можно сказать, что отравляющее действие серебра на платиновый и палладиевый катализаторы, при восстановлении м-нитрофенола, как и при распаде H_2O_2, носит стехиометрический характер (максимум действия при $\frac{Pt(Pd)}{Ag} = \frac{1\ атом}{1\ атом}$), что свидетельствует об атомарном состоянии этих компонентов на поверхности носителя. С другой стороны, логарифмический закон отравления указывает на то, что размещение атомов яда (серебра) по поверхности носителя имеет тот же флуктуационный характер, что и размещение основного компонента. Это позволяет понять тот общий факт, что удельное отравляющее действие каталитических ядов (в нашем случае серебра) падает с ростом их содержания в катализаторе, причем для объяснения этой правильности совершенно не требуется допускать существования каталитических центров разной активности, как это часто принимается при объяснении эффекта отравления.

Автор выражает благодарность проф. Н. И. Кобозеву за интерес к выполненной работе.

ВЫВОДЫ

1. Изучена каталитическая активность платино-серебряных, палладиево-серебряных, платино-золотых, палладиево-золотых и платино-палладиевых смешанных катализаторов на сульфатах щелочно-земельных металлов при восстановлении м-нитрофенола.
2. Установлено, что активность смешанных металлических катализаторов связана с электронным строением атомов металлов, т. е. с местом соответствующих элементов в периодической системе Д. И. Менделеева.
3. Серебро оказывает интенсивное отравляющее действие на активность платины и палладия в платино-серебряных и палладиево-серебряных катализаторах.
4. Зависимость активности платино-серебряных и палладиево-серебряных катализаторов от изменения содержания серебра в носителях согласуется с основными выводами теории каталитических активных ансамблей применительно к отравлению катализаторов. Во всех рассматриваемых случаях отравления применим экспоненциальный закон для зависимости активности катализаторов от количества яда g (в нашем случае серебра): $A = A_0 e^{-g/z_0}$, где A_0 — начальная активность катализатора (активность основного компонента), z_0 — число областей миграции на поверхности катализатора.

При графическом выражении $\lg A = f(g)$, получается линейная зависимость до больших глубин отравления.

5. Определение r в платино-серебряных и палладиево-серебряных катализаторах при восстановлении м-нитрофенола и разложении перекиси водорода, в согласии с теорией, дает близкие величины.

6. Палладий, в отличие от серебра, оказывает положительное действие на активность платины в платино-палладиевых катализаторах.

7. Золото как переменный компонент в платино-золотых и палладиево-золотых катализаторах при восстановлении м-нитрофенола производит активирующее действие на палладий и не дезактивирует платину. Наибольшее активирующее действие золота на палладий аналогично с разложением перекиси водорода падает на отношение $\frac{Pd}{Au} = \frac{1\ \text{атом}}{1\ \text{атомам}}$.

Ярославский технологический институт

Поступила [illegible]

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Зубович, Журн. физ. химии, 29, [illegible], 1955.
2. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 14, [illegible], [illegible].

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

ИЗМЕРЕНИЕ АКТИВНОСТИ ЖИДКОСТЕЙ, МЕЧЕННЫХ РАДИОИЗОТОПАМИ С МЯГКИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Я. Д. Зельвенский и В. А. Шалыгин

Среди многих изотопов, используемых в качестве меченых атомов, видное место занимают радиоактивные изотопы углерода C^{14} и серы S^{35}.

S^{35} имеет период полураспада 87,1 дня и излучает электроны с максимальной энергией 0,1691 MeV, для C^{14} соответствующие величины равны 5720 лет и 0,155 MeV [1]. Измерение активности таких слабых излучателей требует применения специальной аппаратуры и соблюдения определенных условий.

Описанная в литературе [2—12] техника счета β-частиц малой энергии рассчитана либо на введение образца в газообразном состоянии внутрь счетчика, либо на проведение измерений с твердыми образцами: сера подвергается измерению в виде осадка сульфата бария или сульфата бензидина, углерод — в виде углекислого бария. Это требует выполнения ряда трудоемких операций — окисления пробы, осаждения сульфата или карбоната, подготовки образца для измерения. Поэтому во многих случаях более желательной является возможность непосредственного измерения активности растворов, что дало бы весьма значительную экономию времени и труда по сравнению с измерением активности осадков. Кроме того, при работе с жидкостями исключается ошибка за счет неоднородности препарата и достигается лучшая воспроизводимость геометрических условий.

Однако описанные в руководствах способы измерения активности жидкостей [2—5] не пригодны для работы с такими слабыми излучателями, как S^{35} и C^{14}. Кроме того, эти способы требуют значительных количеств исследуемой жидкости, тогда как во многих случаях желательно отбирать на анализ пробы небольшого объема.

Целью настоящего сообщения является описание техники непосредственного измерения активности растворов, содержащих изотопы с мягким β-излучением, при объеме анализируемой пробы всего 1—3 мл. Для решения этой задачи была применена кювета с тонким дном, располагаемая непосредственно на торцевом счетчике [13]. Измерение активности производилось при помощи торцевых счетчиков типа ТМ-20, Т-25-БФЛ или ТМ-40 со слюдяными окошками диаметром соответственно 20, 25 и 40 мм. Счетчик присоединялся к стандартной установке типа Б, включающей блок питания ВСЭ-2500, пересчетный прибор ПС-64 и блок БГС.

Кювета, в которую заливается проба исследуемой жидкости, представляет собой невысокий стеклянный цилиндрический сосуд с пришлифованной крышкой, напоминающий так называемый химический бюкс, но без дна. Нижний край стенок сосуда отбортован и снизу отшлифован. Диаметр кюветы в нижней части должен быть немного больше диаметра окошка торцевого счетчика, что исключает ошибки вследствие невоспроизводимости геометрических условий. Дном кюветы служит кружок из тонкой слюды или целлофана, приклеиваемый к отшлифованному борту жидким стеклом, клеем БФ-2 или пицеином. Применялись слюда и целлофан толщиною 2—4 мг/см². Слюда более долговечна и дает лучшую воспроизводимость результатов, чем целлофан, который к тому же не пригоден при работе с водными растворами.

Для снижения естественного фона счетчик помещался в свинцовый домик со стенками толщиною 40 мм, прикрытыми изнутри листовым алюминием в целях уменьшения влияния отраженного излучения.

Кювета с пробой жидкости помещалась в домике непосредственно на торцевом счетчике, расположенном вертикально окошком кверху. При этом надо проследить, чтобы оси счетчика и кюветы примерно совпадали. Описанное устройство и расположение кюветы обеспечивают минимальное поглощение излучения и исключают воздействие жидкости и ее паров на счетчик.

Продолжительность измерения активности выбиралась с таким расчетом, чтобы относительная ошибка счета не превышала 1%.

При работе со счетчиком ТМ-20 или Т-25-БФЛ минимальный объем пробы жидкости для заполнения кюветы составляет 0,8 мл. Эта величина определена с учетом необходимости обеспечить полноту смачивания дна кюветы и превышает количество, необхо-

мое для получения «слоя насыщения» (или «толстого слоя»). Увеличение объе- пробы в кювете сверх 0,8 мл не оказывает влияния на результаты измерения актив- сти.

При работе со счетчиком ТМ-40, вследствие того что кювета имеет большой диаметр, нимальный объем пробы жидкости составляет 3 мл. Зато число регистрируемых пульсов для одной и той же пробы радиоактивного раствора при использовании етчика ТМ-40 (в соответствии с отношением площадей слюдяных окошек) должно ть при одинаковой толщине окошек в четыре раза больше, чем со счетчиком ТМ-20.

Таблица 1

Сравнение результатов измерения активности при помощи счетчиков ТМ-20 и ТМ-40

Объект измерения	Число регистрируемых импульсов в минуту	
	ТМ-20	ТМ-40
Кювета с чистым растворителем (фон)	37	105
Раствор	255	973
Активность с учетом фона	218	868

действительно, как видно из табл. 1, отношение значений активности, найденных и помощи счетчиков ТМ-40 и ТМ-20, равно $^{868}/_{218} = 3,98$, т. е. достаточно близко впадает с ожидаемой величиной.

Указанные выше объемы жидкости (0,8 мл при работе со счетчиком ТМ-20 и 3 мл при боте со счетчиком ТМ-40) обеспечивают хорошую воспроизводимость результатов мерения активности. По окончании измерения проба сливается, кювета несколько з промывается растворителем и высушивается, после чего становится пригодной я повторного использования; увеличения фона при этом не наблюдается.

В большинстве случаев исследователю важно знать не абсолютное значение, а от- шение активностей различных проб жидкости. Описанная выше техника измерения тивности жидкостей при скорости счета не более 1000—1500 имп./мин. дает отноше- е активностей без внесения каких-либо поправок и вычислений, кроме поправок фон. Фон измеряется с кюветой, содержащей чистый растворитель.

В целях проверки описанной методики проведены измерения активности ряда створов, меченных S^{35} или C^{14}, приготовленных путем разбавления (чистым раство- телем) исходного раствора в известное число раз. Серия таких измерений выполнена к с водными растворами, так и с органическими жидкостями. В качестве активной ганической жидкости был использован раствор радиоактивного тиофена в бензоле. олученные результаты приведены в табл. 2 и на рисунке.

Таблица 2

Измерение активности растворов тиофена в бензоле различной концентрации

онцентрация нализируе- го раствора, вес. % тиофена	Коэффициент разбавления исходного раствора (в число раз)	Время счета, минуты	Число импульсов	Фон, имп./мин.	Активность раствора, имп./мин.	
					измеренная	рассчитанная по коэффициенту разбавления
1	1	27	31135	29	1123	1123
0,5	2	37	21914	26	566	562
0,25	4	44	13417	28	277	281
0,1	10	39	5375	28	108	112
0,05	20	17	1360	27	53	56

Результаты измерений удовлетворительно согласуются с активностью, рассчи- нной по коэффициенту разбавления; абсолютная ошибка составляет 3—4 имп./мин.

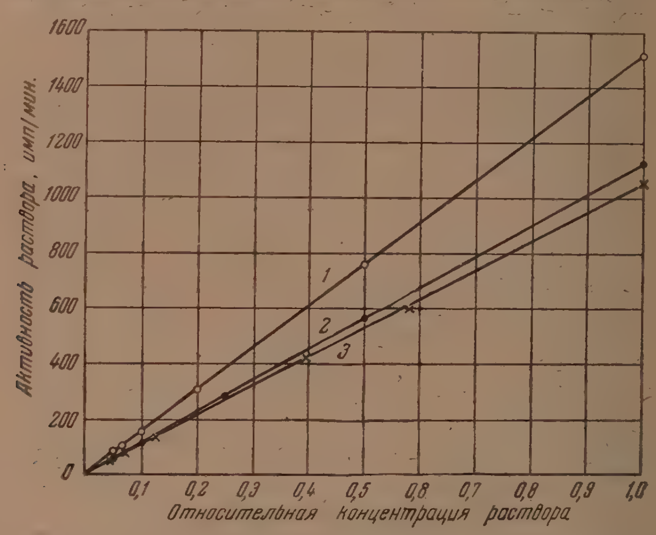
Как видно из рисунка, измеренная активность связана линейной зависимостью

с концентрацией меченого тиофена в растворе (выраженной по отношению к концен рации наиболее активного раствора, принятой за единицу).

Аналогичная опытная проверка зависимости измеряемой активности от разба ления была проведена с водными растворами, содержащими активную серу в ви сульфата натрия.

Результаты измерений активности этих растворов приведены в табл. 3 и на рисунк

Как и в случае растворов органических жидкостей, измерение активности водн растворов дает линейную зависимость активности от концентрации. Относительн



Зависимость измеряемой активности раствора от концентрации активного компонента. *1* — Водный раствор $Na_2S^*O_4$; *2* — бензольный раствор $C_4H_4S^*$; *3* — водный раствор $Na_2C^*O_3$

ошибка при измерении активностей выше 100 имп./мин. составляет немногим боле 1%, при малой активности ошибка увеличивается до 4%.

В целях испытания описанного способа при работе с радиоактивным углеродом была проведена серия подобных измерений с водным раствором $Na_2C^{14}O_3$.

Таблица 3

Измерение активности водных растворов сульфата натрия различной концентрации

Концентрация по отношению к исходному раствору	Коэффициент разбавления исходного раствора	Время счета, минуты	Число импульсов	Фон, имп./мин.	Активность раствора, имп./мин.	
					измеренная	рассчитанная
1	1	30	46830	43,3	1518	1518
0,5	2	25	19913	42,5	754	759
0,2	5	31	10882	42,9	308	304
0,1	10	55	10786	43,6	152,4	152
0,067	15	71	10117	43,9	98	101
0,05	20	91	11144	43,2	79	78

Как видно из табл. 4 и рисунка, измерения активности углерода дают такие же результаты, какие были получены с серой.

На основании проведенной проверки, описанная техника непосредственного измерения активности жидкостей может быть рекомендована для измерения активности как органических веществ, так и водных растворов.

Таблица 4

Измерение активности водных растворов карбоната натрия различной концентрации

…нцентрация по отношению к исходному раствору	Коэффициент разбавления исходного раствора	Время счета, минуты	Число импульсов	Фон, имп./мин.	Активность раствора имп./мин.	
					измеренная	рассчитанная
1	1	32	36602	96,1	1048	1048
0,578	1,730	29	20152	96,7	598	606
0,3967	2,521	41	21022	95,5	417	416
0,1223	8,137	96	21840	96,7	131	129
0,0698	14,328	111	18550	97,0	70	73
0,0466	21,445	122	17327	95,5	46,5	49

Представляло интерес оценить эффективность счета при рекомендуемом методе …мерения активности жидкостей по сравнению с обычным способом опреде…ния активности твердых образцов. Для этого проба разбавленного раствора …фена в бензоле в количестве 3 мл, которая при непосредственном измерении ак…ности со счетчиком ТМ-40 давала 766 имп./мин., была подвергнута окислению, что …волило осадить серу в виде сульфата бария. Измерение активности осадка в «тол…м слое» с тем же счетчиком дало 1436 имп./мин. При пересчете на общее количество …льфата, полученного при сжигании пробы раствора, активность осадка составляет …00 имп./мин.

Таким образом практическая эффективность счета при измерении активности …дкости, с учетом необходимого объема пробы, в $^{13500}/_{766} = 17{,}7$ раза меньше, чем … измерении активности осадка. Повторение опыта с другой пробой раствора тио…а дало отношение эффективности счета осадка и жидкости, равное 18,3, т. е. доста…но близкую величину.

Аналогичное сравнение эффективности счета было проведено и с водными раство…ми активных сульфата и карбоната натрия. Осажденное из пробы раствора количе…о сульфата бария показало активность, в среднем из двух опытов, в 18,6 раза боль…ю по сравнению с измеренной активностью раствора. С радиоактивным углеродом …же соотношение оказалось равно 100 (при толщине слюдяного дна кюветы 3,1 мг/см²).

Эффективность счета, конечно, тем выше, чем меньше толщина донышка кюветы.

Следует отметить, что указанные величины отражают не физическую особенность …ода, а практическую необходимость применения значительно больших количеств …дкой пробы по сравнению с количеством твердого препарата.

Если измеряемую активность раствора отнести к той же величине «толстого слоя» … «слоя насыщения», что и в случае твердого образца, то эффективность счета актив…сти жидкости окажется примерно одинаковой и даже немного большей, чем для …адка (за счет лучшего геометрического расположения излучателя).

Пониженная эффективность счета при рекомендуемом методе измерения активно…… практически означает известное увеличение расхода изотопа. Это обстоятельство, … наш взгляд, не является серьезным недостатком, ибо расход изотопов по абсолют…й величине в большинстве случаев весьма невелик. Кроме того, пробы жидкости …сле измерения могут быть вновь использованы, тогда как использование осадков …актически невозможно.

В качестве примера использования и для дополнительной проверки описанного …особа измерения активности жидкостей были проведены определения растворимости …льфатов некоторых металлов в воде при помощи радиоактивной серы. Полученные …зультаты отличаются от литературных данных [14] не более чем на 1%.

Описанный способ измерения активности жидкостей с успехом применен авторами …кже при изучении равновесия жидкость — пар и ректификации в области разбав…нных растворов [15].

ВЫВОДЫ

Разработан простой способ непосредственного измерения активности жидкостей, …ченных изотопами с низкой энергией излучения, требующий небольшого объема …следуемой пробы (0,8—3 мл). Измерение проводится при помощи стандартной …паратуры. Способ проверен на растворах, содержащих радиоактивный углерод и …ру.

Рекомендуемый способ во многих случаях позволит значительно упростит и ускорить процедуру измерения активности и может найти широкое применени в практике исследований с мечеными атомами.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
10.II.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Лапицкий, Ан. Н. Несмеянов, Таблица изотопов, Сборни «Радиохимия», Изд-во МГУ, 1952, стр. 250.
2. В. Н. Баранов, К. П. Заборенко и Ан. Н. Несмеянов, Метод работы с радиоактивными элементами, Сборник «Радиохимия», Изд-во МГУ 1952, стр. 27.
3. Г. Швайцер, И. Уитни, Техника применения радиоактивных индикаторо ИИЛ, 1951.
4. М. Камен, Радиоактивные индикаторы в биологии, ИИЛ, 1948.
5. А. И. Бродский, Химия изотопов, Изд-во АН СССР, 1952.
6. А. Рейд, Обнаружение и измерение радиоактивных индикаторов, Сборник «По лучение и определение меченых атомов», ИИЛ, 1948, стр. 103.
7. В. Даубен, Д. Рейд, П. Янквич, Техника применения изотопа C^{14}, Сбор ник «Получение и определение меченых атомов», ИИЛ, 1943, стр. 132.
8. F. Henriques, G. Kistiakowsky и др., Ind. Eng. Chem., Anal. Edit 18, 349, 1948.
9. F. Henriques и C. Magnetti, Ind. Eng. Chem., Anal. Edit., 18, 417, 194
10. W. Beamer a. G. Atchison, Analyt. Chem., 22, 303, 1950.
11. H. Götte, Angew. Chem., 63, 89, 1951.
12. E. Evans a. G. Huston, Analyt. Chem., 24, 1482, 1952.
13. H. McKay, Rev. Sci., Instr., 12, 103, 1941.
14. Справочник химика, т. 3, стр. 74, Госхимиздат, 1952.
15. Я. Д. Зельвенский и В. А. Шалыгин, Нефтяное хозяйство, № 65, 1955.

ДИСКУССИЯ

МАГНИТНЫЙ КРИТЕРИЙ ТИПА СВЯЗИ В КОВАЛЕНТНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

К. П. Медведев

В «теории резонанса» широко использовались данные измерений магнитных дипольных моментов ковалентных комплексов. Эти данные являлись основным экспериментальным материалом, на базе которого измышлялись многочисленные «резонансные структуры», которые должны были «объяснить» наличие или отсутствие парамагнетизма в той или иной молекуле комплексного соединения.

С падением этой идеалистической, антинаучной теории вопрос о валентных состояниях атомов, о характере связей в молекулах ковалентных комплексных соединений остался открытым. Поэтому не случайно И. И. Черняев [1] в одной из своих работ писал, что в настоящее время «настоятельно требуется найти безупречные методы определения состояния атомов в молекуле комплексного соединения для определения характера связей, образующих комплексную молекулу. При современном состоянии вопроса вообще нельзя ставить каких-либо опытов (с надеждой на успех), исходя из представления об определенном типе связи, между тем как вопрос об избирательном характере связей в комплексном соединении нуждается в каком-то разрешении».

Нам представляется, что вопрос о характере связей в ковалентных комплексных соединениях в настоящее время близок к своему разрешению. В одной из наших работ [2] было показано, что природа сил комплексообразования, повидимому, сводится к возникновению одноэлектронных связей между центральным атомом и аддендами. В другой работе [3] был высказан принцип, согласно которому пара электронов двух противолежащих аддендов, образующих одноэлектронные связи, занимает в центральном атоме одну электронную орбиту, что согласуется с принципом Паули. На основе этих положений в указанной работе были высказаны соображения о природе закономерности трансвлияния.

В настоящей работе использованы данные измерений магнитной восприимчивости ковалентных комплексов, которые, как это будет показано ниже, подтверждают развиваемые нами взгляды на природу химической связи в ковалентных комплексных соединениях. Кроме того, в работе показано, что представления об одноэлектронной связи позволяют подойти к решению вопроса о валентных состояниях как центральных атомов, так и атомов в присоединенных молекулах и ионах.

МАГНИТНЫЙ КРИТЕРИЙ ТИПА СВЯЗИ И ВАЛЕНТНЫЕ СОСТОЯНИЯ АТОМОВ В КОВАЛЕНТНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Известно, что образование прочных ковалентных комплексов становится характерным для атомов с d-электронами в предпоследней оболочке.

В настоящее время имеется ограниченное количество спектроскопических данных по энергиям возбуждения атомов с d-электронами в состояния с повышенным числом холостых электронов. Все же рассмотрение этих данных показывает, что d — s-, s — p- или d — s — p-переходы требуют значительной затраты энергии. Так, у скандия переход одного из s-электронов в p-ячейку требует затраты энергии в 45 ккал, у Fe — 54 ккал, Co — 67 ккал, Ni — 73 ккал. Перевод одного из d-электронов на p-орбиту требует еще большей затраты энергии. Например, для хрома переход $d^5s \rightarrow d^4\ sp$ требует 71 ккал, для Cu — 111 ккал, для Au — 129 ккал.

Несмотря на то, что перевод одного из d- или s-электронов в p-ячейку требует такой значительной затраты энергии, в «теории резонанса» все же был сделан вывод о возможности таких переходов и способности характерных элементов комплексообразователей к образованию большого числа одинарных и двойных связей [4]. Например, предполагалось, что атом железа в комплексном ионе $[Fe(CN)_6]^{4-}$ может образовать девять одинарных и двойных связей. То, что при этом подрывались основы «теории направленной валентности», теоретиков резонанса не смущало, так как здесь же без всяких оснований выдвигалось ничем не обоснованное положение о том, что образование кратных связей не влияет на направленность валентностей.

Однако рассмотрение известных данных об энергиях переходов электронов в атомах с d-электронами также показывает, что перевод одного из s-электронов в d-ячейку со спариванием с уже имеющимся там d-электроном требует затраты небольшой энергии. Так, для марганца переход $d^5s^2 \rightarrow d^6s$ требует затраты 4[illegible] ккал, но с увеличением числа d-электронов в атоме эта энергия быстро падает и у Ni, например, она составляет всего [illegible] ккал.

Что же касается энергии перехода электронов в пределах одной и той же оболочки, например в пределах d-оболочки со спариванием электронов в одной из d-ячеек, то, очевидно, что энергия этих переходов должна быть очень незначительной. На основании этого П. Селвуд [5] все данные измерений магнитной восприимчивости ковалентных комплексных соединений интерпретировал с той точки зрения, что между центральными атомами и аддендами образуются только ординарные связи, а холостые электроны в центральном атоме спариваются в d-ячейках. Например, при образовании комплексного иона $[Fe(CN)_6]^{4-}$ происходит спаривание всех шести внешних электронов Fe— в трех d-ячейках. При этом у центрального атома оказываются свободными две d-, одна s- и три p-орбиты, которые используются для образования донорно-акцепторных связей с CN-ионами за счет электронов последних. Тогда строение указанного иона должно быть выражено следующей формулой:

$$\left[\begin{array}{ccc} & CN & \\ NC & | & CN \\ & Fe^{4-} & \\ NC & | & CN \\ & CN & \end{array}\right]^{4-}$$

Как видно, центральный атом Fe в этом случае находится в виде отрицательного иона с четырьмя зарядами, все электроны спарены, и соединение в целом диамагнитно.

Однако подобная интерпретация данных измерений магнитной восприимчивости также является несостоятельной. Приведенная выше структура иона маловероятна из-за накопления большого числа отрицательных зарядов у атома железа, на что уже указывали некоторые авторы [4, 6].

Металлы, как известно, проявляют способность к отдаче электронов и переходу в положительно заряженные ионы, но не к приобретению электронов и переходу в отрицательно заряженные ионы.

Удовлетворительное объяснение имеющихся экспериментальных данных по измерению магнитных моментов комплексных соединений может быть дано только в том случае, если принять, что между центральными атомами и аддендами образуются одноэлектронные связи, причем пара электронов двух аддендов, лежащих на концах квадрата или оси октаэдра, занимает в центральном атоме одну орбиту (ячейку). При наличии четырех аддендов в центральном атоме будет занято две орбиты, а не четыре, как в случае двухэлектронных связей, при наличии шести — три и восьми — четыре орбиты. При этом следует также принять, что оставшиеся в центральном атоме холостые электроны спариваются внутри атома в имеющихся d-орбитах, на что затрачивается незначительная энергия.

На основе этих положений отсутствие парамагнетизма в ионе $[Fe(CN)_6]^{4-}$ объясняется следующим образом. В исходном ионе Fe— имеются два спаренных d-электрона и четыре холостых, всего шесть электронов, занимающих пять d-ячеек. При образовании ионом Fe— шести одноэлектронных связей с шестью CN-ионами за счет электронов последних четыре холостых электрона Fe— спариваются в двух d-ячейках, освобождая две d-ячейки. Тогда очевидно, что шесть электронов, образующих одноэлектронные связи, займут попарно освободившиеся две $3d$-ячейки и одну $4s$-ячейку.

В связи с тем что каждый электрон, образующий одноэлектронную связь, поделен между двумя атомами, он привносит в центральный атом заряд, равный не $1e$, а лишь $\frac{1}{2}e$, аналогично тому, как делится один положительный заряд между двумя атомами водорода в молекулярном ионе водорода

$$\left[\overset{1/2+}{H}\text{——}\overset{1/2+}{H}\right]^{+}$$

Тогда общая электронная плотность, приходящаяся на долю центрального атома, будет равна не $12e$, а лишь $9e$. В нейтральном атоме железа, как известно, содержится восемь внешних валентных электронов, откуда следует, что центральный атом железа в $[Fe(CN)_6]^{4-}$ имеет лишь один отрицательный заряд. Шесть электронов, принимающих участие в образовании шести одноэлектронных связей, остаются спаренными с ше-

стью электронами атомов углерода CN-ионов, что приводит к взаимной компенсации их магнитных моментов на орбитах атомов C. Вследствие этого комплексный ион в целом оказывается диамагнитным, что и подтверждается экспериментальными данными. Валентные состояния атомов углерода и азота в группах CN понятны из приведенной ниже электронно-структурной формулы иона $[Fe(CN)_6]^{4-}$, где волнистыми линиями изображены одноэлектронные связи:

Из приведенной формулы следует, что общий заряд всего иона складывается из шести половинных отрицательных зарядов атомов углерода CN-ионов и одного отрицательного заряда атома железа.

Очевидно, что атом углерода в данном случае находится в состоянии полукарбониевого иона,

$$\left[>\dot{C}\equiv\right]^{1/2-}$$

а атом азота трехвалентен с двумя одноэлектронными связями:

$$\left[\equiv\ddot{N}\equiv\right]$$

Рассматривая аналогичным образом комплексные цианиды некоторых других элементов, мы получаем валентные состояния центральных атомов, приведенные в таблице

Комплексный ион	Число холостых электронов центрального атома		Измеренный магнитный момент, μ	Валентное состояние центрального атома	
	в случае одноэлектронной связи	в случае двухэлектронной связи		в случае одноэлектронной связи	в случае двухэлектронной связи
$[Cr(CN)_6]^{4-}$	2	2	2,83	Cr^{-}	Cr^{4-}
$[Cr(CN)_6]^{3-}$	3	3	3,87	Cr^{0}	Cr^{3-}
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	0	0	0,0	Fe^{-}	Fe^{4-}
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	1	1	2,33	Fe^{0}	Fe^{3-}
$[Co(CN)_6]^{3-}$	0	0	0,0	Co^{0}	Co^{3-}
$[Co(CN)_6]^{4-}$	1	1	1,70	Co^{-}	Co^{4-}
$[Ni(CN)_4]^{2-}$	0	0	0,00	Ni^{0}	Ni^{2-}
$[Mo(CN)_8]^{4-}$	0	0	0,00	Mo^{0}	Mo^{4-}
$[Mo(CN)_8]^{3-}$	1	1	1,66	Mo^{+}	Mo^{3-}

Приведенные данные показывают, что валентные состояния центральных атомов при образовании ими одноэлектронных связей с аддендами значительно отличаются от валентных состояний этих атомов, когда они образуют обычные двухэлектронные связи. Только при образовании центральным атомом одноэлектронных связей происходит заполнение его электронных уровней таким образом, что он приближается или становится подобным газообразному атому металла, что подтверждается экспериментальными данными.

Приведенные в таблице валентные состояния центральных атомов хорошо согласуются также с имеющимися экспериментальными данными по измерению магнитных дипольных моментов комплексных ионов. Так, известно, что ион Cr^{2+} имеет четыре непарных d-электрона, которым соответствует момент в 4,9 μ_B. Для хромоцианидного иона $[Cr(CN)_6]^{4-}$ эффективный магнитный момент оказался равным 2,83 μ_B[7]. Следовательно, при образовании хромоцианидного комплексного иона, в котором центральный атом связан с CN-группами одноэлектронными связями, произошло спаривание двух $3d$-электронов, а два электрона, обуславливающие магнитный момент комплекса, остались неспаренными. Учитывая то обстоятельство, что шесть электронов одноэлектронных связей привносят в центральный атом общую электронную плотность в 3 e, получим, что общая электронная плотность, приходящаяся на долю центрального атома, составит 7 e. В нейтральном атоме Cr содержится шесть электронов; следовательно, атом хрома в $[Cr(CN)_6]^{4-}$ находится в виде Cr^-. Общий заряд всего комплексного иона, равный 4 отрицательным, будет складываться из одного отрицательного заряда атома хрома и шести половинных отрицательных зарядов CN-групп.

Парамагнитными должны быть также комплексные ионы:

$$[Cr(CN)_6]^{3-},\ [Fe(CN)_6]^{3-},\ [Co(CN)_6]^{4-} \text{ и } [Mo(CN)_8]^{3-}$$

Величины измеренных магнитных моментов согласуются с числом холостых электронов, оставшихся неспаренными после образования одноэлектронных связей, поэтому мы детально не будем останавливаться на этом вопросе. Отметим лишь весьма интересную особенность комплексного иона $[Co(CN)_6]^{4-}$. Эта особенность состоит в следующем. Исходный ион Co^{2+} имеет три холостых электрона. Магнитный момент $[Co(CN)_6]^{4-}$ соответствует одному непарному электрону, откуда следует, что при образовании шести одноэлектронных связей с ионами CN' произошло спаривание двух внутренних d-электронов, а один электрон остался неспаренным. Шесть электронов одноэлектронных связей должны занять в этом случае две $3d$-орбиты и $4s$-орбиту. Для холостого электрона не остается места на d- или s-орбите, и он вынужден занять место в одной из ячеек p-орбиты. Наличие одного холостого электрона на нестабильной p-орбите делает комплекс мало устойчивым, подобным свободному радикалу или атому, что проявляется в способности ковалентных комплексных соединений кобальта разлагать воду с выделением водорода.

Рассматривая образование комплексных цианидов, приведенных в таблице, с точки зрения возникновения одноэлектронных связей между центральными атомами и аддендами, можно заметить, что центральные атомы стремятся заполнить прежде всего все ячейки d- и s-оболочки и приобрести при этом устойчивую электронную конфигурацию. В ряду от хрома до никеля эта конфигурация центральных атомов подобна в некотором смысле электронной конфигурации свободного атома цинка. Весьма характерным является то, что даже у атома молибдена при координации восьми групп CN заполняются только d-орбиты, тогда как p-орбиты остаются незанятыми. Из этого можно заключить, что комплексообразование обусловлено возможностью спаривания d-электронов в имеющихся d-ячейках и заполнением освободившихся d- и s-ячеек электронами, образующими одноэлектронные связи. Действительно если рассмотреть ряд элементов от ванадия до цинка, то можно заметить, что в этом ряду происходит заполнение d- и s-оболочек электронами вплоть до атома цинка. После атома цинка в атомах Ga, Ge, As, Se, Br и Kr начинается заполнение шести мест в состоянии $4p$, и период заканчивается инертным газом криптоном. Атомы с d-электронами от ванадия до цинка являются характерными комплексообразователями, однако указанные выше атомы с p-электронами, как известно, характерными комплексообразователями не являются.

Что же касается таких ионов, как ион Cu^{2+}, в которых все ячейки d-оболочки заняты электронами, то, учитывая то обстоятельство, что этот ион обладает очень высокой энергией образования (сумма энергии сублимации и энергии ионизации очень велика), можно полагать, что он также способен образовать прочные ковалентные комплексы с соответствующими аддендами с образованием одноэлектронных связей. При этом пара электронов двух одноэлектронных связей должна занять s-ячейку, а вторая пара — p-ячейку.

Сказанное выше о двухвалентном ионе меди следует отнести также к двухвалентным ионам второй группы периодической системы Д. И. Менделеева.

Однако в этом случае нет убедительных доказательств того, что обе пары одноэлектронных связей имеют одинаковую энергию связи, а также одинаковую длину связи. На основании того, что s- и p-уровни значительно отличаются по энергии, более вероятным следует считать обратное предположение о том, что пара электронов, занимающих s-орбиту, образует более прочные одноэлектронные связи, чем пара электронов, занимающих p-орбиту. В химии комплексных соединений можно найти ряд примеров, указывающих на отличие в энергии связи двух пар аддендов [8].

Можно также предположить, что в случае упомянутых выше ионов электроны, образующие одноэлектронные связи, занимают квантовую ячейку не попарно, а по одному. Тогда, например, в двухвалентном ионе меди будут заняты все d-, s- и p-ячейки, причем электроны, образующие одноэлектронные связи, займут все три ячей-

и *p*-уровня. Непарным в данном случае будет лишь один электрон, занимающий дну из *d*-орбит. Что же касается электронов, образующих одноэлектронные связи ипа A⌄⌄⌄B, то они не привносят в молекулу парамагнитной составляющей. ействительно, магнитный дипольный момент $[Cu(CN)_4]^{2-}$ равен $1\mu_B$. Высказанное выше предположение позволяет объяснить тетраэдрическое строение комплексов двухва-ентных металлов, которые являются для них наиболее характерными.

В заключение этого раздела мы должны заметить, что представление об одноэлект-онной связи, твердо установленной и доказанной лишь для случая молекулярного она водорода, распространено нами на другие молекулы и ионы несколько формаль-о, без строгого квантово-механического обоснования. Однако необходимо указать, то представление о ковалентной двухэлектронной связи, также доказанное лишь для олекулы водорода, впоследствии чисто формально было распространено на все дру-ие молекулы и ионы, в которых содержатся ковалентные связи. Строгого квантово-еханического обоснования оба указанных типа связи до настоящего времени не меют. Распространенная в химии теория химической связи Гейтлера — Лондона, ак показал М. И. Батуев [9], является полностью несостоятельной.

Поэтому в основу представлений об одноэлектронной связи, о валентных состоя-иях атомов и пр. мы положили не квантово-механические расчеты, которые не сво-одны от недостатков, а многочисленные экспериментальные факты. Эти факты настоя-ельно требуют введения новых представлений о типах связей, механизме их возник-овения и свойствах. Представление об одноэлектронной связи, как о связи нового ипа, качественно отличной от всех других известных типов связей, как это показано следующем разделе, позволяет объяснить ряд фактов из химии комплексных соеди-ений, которые не были объяснены до настоящего времени ни одной из известных тео-ий химической связи, распространенных в химии комплексных соединений.

РЕШЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СЛОЖНЫХ ПРОБЛЕМ СТРОЕНИЯ КОВАЛЕНТНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ ОДНОЭЛЕКТРОННОЙ СВЯЗИ

В предыдущем разделе были рассмотрены сравнительно простые случаи исполь-ования данных магнитных измерений для определения типа связи и валентных со-тояний атомов в ковалентных комплексных соединениях, причем эти данные могли ыть истолкованы не только с точки зрения одно-, но и двухэлектронной связи между ентральным атомом и аддендами. Однако в химии комплексных соединений имеется яд фактов, которые невозможно объяснить на основе теории двухэлектронной связи. звестно, например, что $[Co(NH_3)_5NO]Cl_2$ имеет магнитный момент, соответствующий вум непарным электронам ($\mu_B = 2{,}81$). Напротив, соединения $Na_2[Fe(CN)_5NO]$, $Ru(NH_3)_4NO \cdot H_2O]Cl_3$ и $[Ru(NH_3)_4NOCl]Br_2$ имеют моменты, равные нулю. Пау-инг [10] высказал предположение, что нитрозогруппа в $[Co(NH_3)_5NO]Cl_2$ может меть структуру с двумя трехэлектронными связями, аналогичную структуре моле-улы кислорода, однако после он заявил, что причины этого не известны [11]. О. К. Райс 12] также попытался объяснить появление магнитного момента у соединения кобаль-а, допустив, что кобальт в нем трехвалентен, а группа NO находится в виде отри-ательного иона NO^- со строением и магнитным моментом, подобным кислороду.

Если же в приведенных выше комплексных соединениях железа и рутения эти еталлы двухвалентны, а группа NO находится в виде положительного иона NO^+ со труктурой, подобной молекуле азота, то при наличии ковалентных двухэлектрон-ых связей между центральными атомами и окружающими их группами соединения елеза и рутения будут диамагнитны.

Приведенное объяснение Райса нельзя считать удовлетворительным. Прежде сего в этом объяснении не указываются причины, обуславливающие возникновение онов NO^+ и NO^-. Далее, если и допустить появление каким-либо путем указанных ио-ов, то возникает вопрос, каким образом эти ионы, находясь в ковалентной связи центральными атомами, продолжают оставаться в виде ионов?

Наличие парамагнитных свойств у нитрозокомплекса кобальта и отсутствие их комплексах железа и рутения можно объяснить только в том случае, если исхо-ить из предположения о возникновении одноэлектронных связей между централь-ыми атомами и аддендами. При этом наблюдаемый парамагнетизм $[Co(NH_3)_5NO]^2$ бъясняется, если принять, что Co^{2+} образует пять одноэлектронных связей молекулами аммиака за счет свободных электронов атомов азота, а один из холостых лектронов Co^{2+} затрачивается на образование шестой одноэлектронной связи с моле-улой окиси азота. Пара холостых электронов в атоме кобальта должна в таком случае париться в одной из *d*-ячеек.

Тогда на долю центрального атома будет приходиться общая электронная плот-ость, равная 9*e*, т. е. как и в свободном атоме, откуда следует, что центральный атом олжен быть не заряжен. Очевидно также, что центральный атом не вызывает в данном лучае появления парамагнетизма молекулы, так как все электроны в нем спарены.

Что касается окиси азота, то она, образуя одноэлектронную связь за счет централь-ого атома, перестраивает внешнюю электронную оболочку составляющих ее ато-

мов таким образом, что в ней вместо одной одноэлектронной связи типа $A^{\cdot}\sim\sim\sim{}^{\cdot}B$ возникают две такие связи, которые, как известно, парамагнитны:

$$\overset{1/2^-}{:N}\equiv\overset{1/2^+}{\dot{O}}: \xrightarrow{+e^-} \sim\sim\overset{1/2^-}{\cdot\dot{N}}\equiv\dot{O}:$$

Строение окиси азота действительно становится аналогичным строению молекулы O_2.

Этим и объясняется появление магнитного момента у иона $[Co(NH_3)_5NO]^{2+}$, равного 2.81 μ_B.

Отсутствие парамагнетизма у комплексного иона $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ не может быть объяснено на основе предположения о том, что исходное валентное состояние железа — двухвалентный ион Fe^{2+}, как это делал Райс. В ионе Fe^{2+} содержится четное число электронов, в присоединенной молекуле окиси азота — нечетное, поэтому как бы ни комбинировались электроны Fe^{2+} и NO, всегда останется один непарный электрон, вызывающий появление парамагнетизма. Очевидно, что комплексный ион является производным трехвалентного иона железа, который имеет пять холостых электронов. При образовании пяти одноэлектронных связей с CN-ионами происходит спаривание четырех d-электронов в двух $3d$-ячейках. Пятый электрон иона Fe^{3+} затрачивается на образование одноэлектронной связи с молекулой NO, которая в данном случае приобретает следующее строение:

$$\sim\sim\overset{1/2^-}{\ddot{N}}=\ddot{O}:$$

Из приведенной формулы видно, что во внешней валентной электронной оболочке атомов азота и кислорода содержится 12 электронов, которые попарно компенсируют свои магнитные моменты. Следовательно, группа NO в данном случае не обладает парамагнитными свойствами. В центральном атоме также все электроны спарены.

Все это приводит к тому, что комплексный ион $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ в целом не должен проявлять парамагнетизма, что и подтверждается опытными данными. Строение этого иона должно изображаться следующей электронно-структурной формулой:

Рассматривая подобным образом комплексные ионы

$$[Ru(NH_3)_4NOCl]^{2+} \text{ и } [Ru(NH_3)_4NO\cdot H_2O]^{3+},$$

мы приходим к выводу, что они также являются производными трехвалентного, а не двухвалентного иона рутения. Электронная конфигурация центрального атома в указанных ионах точно такая же, как и в атоме железа в рассмотренном выше комплексном ионе $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$, поэтому комплексные ионы рутения диамагнитны.

Одним из весьма важных вопросов химии комплексных соединений является вопрос о природе химической связи и строении карбонилов металлов. В этих соединениях, в отличие от типичных комплексов, нет внешней сферы. Все карбонилы металлов диамагнитны, что указывает на отсутствие в них холостых электронов. Даже пентакарбонил железа, в котором центральный атом присоединяет нечетное число молекул окиси углерода, не обнаруживает парамагнитных свойств.

Возникает вопрос, каким образом из парамагнитного атома железа, имеющего четыре холостых электрона, и пяти молекул окиси углерода, не содержащих холостых электронов, получается диамагнитное соединение?

Очевидно, что при образовании пяти двухэлектронных связей должны использоваться три холостых d-электрона и, кроме того, два из спаренных s-электронов. В этом случае один из d-электронов должен остаться неспаренным и вызвать парамагнетизм молекулы. Между тем, как указано выше, пентакарбонил железа диамагнитен.

Диамагнетизм молекулы пентакарбонила железа можно объяснить только в том случае, если принять, что атомы металлов в карбонилах не присоединяют электроны, а отдают их молекулам окиси углерода. При этом возникают одноэлектронные связи, и электроны, образующие эти связи, попарно занимают в центральном атоме одну электронную орбиту. С этой точки зрения, строение $Fe(CO)_5$ выразится следующей электронно-структурной формулой:

Как видно из приведенной формулы, один из электронов центрального атома занимает место шестого заместителя. Чтобы объяснить отсутствие парамагнитных свойств, необходимо допустить, что пять электронов, образующих одноэлектронные связи, и шестой электрон атома железа попарно компенсируют свои спины, спариваясь в *d*-ячейках центрального атома. Тогда на долю центрального атома будет приходиться электронная плотность, равная 5,5 *e*. Так как нейтральный атом железа имеет восемь электронов, то очевидно, что атом железа в $Fe(CO)_5$ должен обладать положительным зарядом, равным 2,5 *e*. Этот заряд компенсируется отрицательными зарядами на атомах углерода групп CO. Кроме того, отрицательные заряды на атомах C компенсируются положительными половинными зарядами, возникающими на атомах кислорода. Результирующий заряд всего комплексного соединения будет равен нулю, что и определяет отсутствие внешней сферы у этого соединения.

Следует также остановиться на вопросе о строении карбонила железа состава $Fe_2(CO)_9$. Конфигурация атомов в этой молекуле установлена на основании рентгенографических данных [3], которые указывают на отличие шести внешних и трех внутренних групп CO, соединяющих два атома железа. Это проявляется прежде всего в том, что расстояние C — O внутренних карбонильных групп составляет 1,30 Å, расстояние во внешних группах такое же, как и во всех других карбонилах, и составляет 1,15 Å. Длина связи $Fe — C_{внутр}$ составляет 1,90 Å, $Fe — C_{внешн}$ — 1,80 Å. Эти отличия «теория резонанса» объясняла наличием «резонанса» многочисленных структур, причем в «резонансе» участвуют только внешние карбонильные группы, а внутренние карбонильные группы почему-то исключены из «резонанса» с атомом железа. Объяснение, даваемое «теорией резонанса», явно несостоятельно, однако с падением этой лженаучной теории ни одна из существующих теорий не в состоянии объяснить факт отличия внешних и внутренних групп CO в $Fe_2(CO)_9$.

С точки зрения теории одноэлектронной связи, отличие в характере связей во внешних и внутренних карбонильных группах объясняется очень просто. Строение нонакарбонила железа, с этой точки зрения, должно быть представлено следующей электронно-структурной формулой:

Из приведенной формулы видно, что каждый атом железа образует с молекулами окиси углерода шесть одноэлектронных связей. Очевидно, что электроны для образования этих связей предоставляются атомами железа.

При этом внешние карбонильные группы принимают следующее строение:

$$-\overset{-}{\underset{\cdot\cdot}{C}}\equiv\overset{1/2+}{\dot{O}}:$$

Приведенная формула показывает, что между атомами углерода и кислорода существует двойная связь и одноэлектронная связь типа $\overset{1/2+}{A}\cdots\overset{1/2-}{B}$. Энергия двойной связи и одноэлектронной связи указанного типа, повидимому, весьма близка к энергии тройной связи в молекуле CO, поэтому расстояние C — O во внешних карбонильных группах, равное 1,15 Å, очень близко к расстоянию C — O в молекуле окиси углерода, которое равняется 1,13 Å.

Атомы углерода внутренних карбонильных групп образуют с атомами железа по две одноэлектронные связи. Вследствие этого между атомами углерода и кислорода может образоваться только двойная связь и расстояние C — O должно приближаться к расстоянию в обычной карбонильной группе, равному 1,24—1,30 Å. Действительно, расстояние C — O во внутренних карбонильных группах, как указано выше, равно 1,30 Å.

Иного распределения электронов между атомами, составляющими молекулу $Fe_2(CO)_9$, а следовательно, и распределения связей между этими атомами, быть не может. Это распределение диктуется выигрышем энергии при образовании двенадцати одноэлектронных связей между двумя атомами железа и группами CO, а также возникновением значительного электростатического взаимодействия между положительно заряженными атомами железа и атомами углерода CO-групп. При этом шесть электронов атома железа, образующих одноэлектронные связи, спариваются в трех *d*-ячейках, вследствие чего происходит компенсация их магнитных моментов. Десять электронов как внутренних, так и внешних карбонильных групп также попарно компенсируют свои магнитные моменты. Все это приводит к тому, что молекула нонакарбонила железа диамагнитна.

Все изложенное выше о строении карбонилов металлов показывает, что свойства этих соединений могут быть поняты и удовлетворительно объяснены только на основе теории одноэлектронной связи. Точно так же только представления теории одноэлектронной связи позволяют понять и объяснить существование нитрозилов, смешанных нитрозилкарбонилов, цианилов металлов, а также многих других соединений, строение которых и природа связи в них до настоящего времени считались не установленными.

ВЫВОДЫ

1. Данные измерений магнитных дипольных моментов ковалентных комплексов находят удовлетворительное объяснение с точки зрения теории одноэлектронной связи, что является подтверждением этой теории. Следовательно, природа сил комплексообразования (если речь идет о типичных ковалентных комплексах) сводится к возникновению одноэлектронных связей между центральным атомом и аддендами.

Исходными атомами-комплексообразователями могут служить как положительно заряженные ионы металлов, так и нейтральные атомы.

2. Ионы-комплексообразователи большей частью образуют одноэлектронные связи за счет электронов атомов аддендов, атомы-комплексообразователи преимущественно отдают электроны аддендам для образования с ними одноэлектронных связей. Возможны также случаи, когда центральный атом одновременно образует одноэлектронные связи как за счет электронов атомов аддендов, так и за счет собственных электронов.

3. Типичные атомы и ионы-комплексообразователи характеризуются наличием *d*-электронов и незаполненной *d*- или *s*-оболочки. При наличии в центральном атоме незаполненной *d*-оболочки пара электронов, образующих одноэлектронные связи, занимает в центральном атоме одну электронную орбиту. Холостые электроны при этом спариваются в *d*-ячейках, освобождая тем самым орбиты для электронов, образующих одноэлектронные связи.

4. В ионах с заполненной *d*-оболочкой, но со свободной *s*-оболочкой пара электронов, образующих одноэлектронные связи, может занимать одну *s*-орбиту, образуя комплексы с координационным числом, равным двум, как, например, в комплексном ионе

$$\left[\overset{1/2-}{NC}\cdots Ag\cdots\overset{1/2-}{CN}\right]^-$$

Если же число одноэлектронных связей больше двух, и электроны, образующие

эти связи, вынуждены занять p-орбиты, то эти электроны, повидимому, занимают в центральном атоме только одну орбиту.

5. В том случае, когда электроны, образующие одноэлектронные связи, занимают в центральном атоме попарно одну электронную орбиту, возникает линейная, квадратная или октаэдрическая конфигурация комплекса. Если же электроны занимают s- и p-орбиты центрального атома по одному, то в этом случае, повидимому, возникает тетраэдрическая конфигурация комплекса.

6. В том случае, когда электроны, образующие одноэлектронные связи, занимают в центральном атоме попарно одну орбиту, возможно проявление эффекта трансвлияния, механизм возникновения которого подробно рассмотрен в нашей предыдущей работе [3].

Украинский научно-исследовательский углехимический институт
Харьков

Поступила
28.XII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Черняев, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 197, 1953.
2. К. П. Медведев, Журн. физ. химии, 27, 451, 1953.
3. К. П. Медведев, Журн. физ. химии, 28, 1353, 1954.
4. Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, Госхимиздат, 1946, стр. 443 и след.
5. П. Селвуд, Магнетохимия, ИИЛ, 1949.
6. L. Pauling, The nature of the chemical bond, N. Y., 1939, стр. 235.
7. D. H. Hume, H. W. Stone, Journ. Amer. Chem. Soc., 63, 1200, 1941.
8. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, Госхимиздат, 1951, стр. 358—363.
9. М. И. Батуев, Журн. физ. химии, 26, 1694, 1952.
10. L. Pauling, Journ. Amer. Chem. Soc., 53, 3225, 1931.
11. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947, стр. 265.
12. О. К. Райс, Электронное строение и химическая связь в неорганической химии, ИИЛ, М.— Л., 1949, стр. 342.
13. H. M. Powele, G. Ewens, Journ. Chem. Soc., 286, 1939.

К ОТВЕТУ НА «ЗАМЕЧАНИЯ» [1] ПО ПОВОДУ СТАТЕЙ М. Х. КАРАПЕТЬЯНЦА [2, 3]

А. Ф. Капустинский

Хотя в начале «Замечаний» точно ограничен их предмет (ΔH и U), М. Х. Карапетьянц затрагивает в «Ответе» [4] линейность связей между разнообразными свойствами, заслуживающую особой критики и здесь не рассматриваемую. Он пишет также, что его статьи — предварительные сообщения; они якобы не эмпиричны, так как «возможность теоретического толкования» «будет рассмотрена дополнительно». Вслед за этим обещанием, видимо, не считая желательным для себя рассмотрение поднятого вопроса в строгих рамках, очерченных выше, как слишком «частных», он соглашается в этом отношении признать отсутствие с его стороны «каких-либо претензий на авторство».

Поскольку выясняется, что подобных «претензий» нет, допустимо было бы принять к сведению его заявление и считать вопрос исчерпанным.

К сожалению, это невозможно, так как далее следует ряд запутанных дополнений и пояснений, которые тем более нельзя оставлять без внимания, потому что они заканчиваются неожиданным выводом, противоречащим сделанному им самим вначале признанию. Дадим их последовательный разбор.

1. Ложность приписываемого мне (дважды) М. Х. Карапетьянцем утверждения о совпадении (2) с законом постоянных разностей легко установить, прочитав § 1 моих «Замечаний» [1]. Ни слова не говорится об этом, высказывается лишь сомнение в известности ему предпосылок разностных расчетов в термохимии. Сомнение обоснованное, так как никакой истории вопроса в статьях М. Х. Карапетьянца нет. Кроме того, легко убедиться в неверном понимании им таких, говоря его же языком, «общеизвестных» обобщений, как закон постоянных разностей, обратившись к его же сноске [5], что подтверждается и текстом его «Ответа», где этот закон, безукоризненно выводимый из теории электролитической диссоциации строго теоретическим путем, «скромно» объявляется М. Х. Карапетьянцем «частным» случаем его эмпирической формулы (2) [4].

2. В любой функциональной связи величин важна каждая из величин. Легко убедиться, к каким казуистическим результатам приходит М. Х. Карапетьянц в своих рассуждениях о «выпадении аргументов» и произвольности обращения с математическими выражениями.

Так, например, в термодинамическом уравнении:

$$\Delta H = \Delta VT\frac{dp}{dT},$$

«аргументом» является разность объемов ΔV. В результате «аргумент» уравнения в процессе вывода выпадает» и получается

$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}.$$

Почему же здесь это не удивляет М. Х. Карапетьянца? Подобных же примеров в физической химии сколько угодно.

Далее, по его мнению, можно с успехом дать проводившийся мною в «Замечаниях» [1] вывод «взяв вместо $\lg z$, например, $1/z$, e^z и т. д.» Разумеется да. . . , если бы только мы имели право п р о и з в о л ь н о писать любое уравнение. Обратим внимание М. Х. Карапетьянца на вывод уравнения Гиббса — Гельмгольтца:

$$Z = H - TS \text{ и } S = -\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p,$$

а потому:

$$Z = H + T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p.$$

Казалось бы можно было, написав, например, $Z = H - TS^2$ или $Z = H - T\sqrt{S}$ и т. д., а также $e^Z = \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T$ или же $\sqrt{S} = -\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p$ и т. д. и взяв подобные фантастические выражения, например, $Z = H - T\sqrt{S}$ и $\sqrt{S} = -\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p$, «вывести» методом М. Х. Карапетьянца тот же самый правильный результат, хотя и исходивший из сомнительных оснований:

$$Z = H + T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p.$$

Но, к сведению М. Х. Карапетьянца, так не поступают по той простой причине, что закономерности природы отвечают объективной реальности, почему и нельзя исходить в выводах из почерпнутых из глубины собственного духа зависимостей, а только из тех, которые отвечают действительности, чем и ограничивается кажущийся произвол. Поэтому-то в нашем выводе и фигурируют не $1/z$ и не e^z или же еще что-либо придуманное М. Х. Карапетьянцем, а отвечающий нашей закономерности $\lg z$.

Зачем же понадобились ему эти путанные пояснения? Трудно приписать их чему-либо иному, чем стремлению отвлечь внимание читателей от проявленного им явного пренебрежения элементарной математической истиной, кстати, единственной, на которую опирается приводимый в наших «Замечаниях» [1] вывод: две величины, порознь равные третьей, равны между собой.

3. Такие же физико-математического характера ошибки продолжаются им и далее в претензиях на общность его эмпирической формулы (2).

Казалось бы, вряд ли можно возражать против истины: если из положения A можно вывести B, а из B нельзя вывести A, то A является общим, в то время как B — частным (следствием). Между тем и эта истина, как видно, не нравится М. Х. Карапетьянцу.

Формула (2), как было показано выше, выводится из правила логарифмики, обратное же невозможно, да М. Х. Карапетьянц и не пытается этого сделать. Значит, она действительно есть частное следствие из правила логарифмики, а не наоборот.

4. Но даже и здесь предельно ясное положение дела затемняется неверными пояснениями и рассуждениями.

В них, по существу, обходится вопрос о ясной всем физико-химикам зависимости точности интерполяций и экстраполяций от числа «экспериментальных» точек, введенных в вычисление, игнорируется и анализ точности самих опорных данных (экспериментальных констант), чего нельзя делать в сравнительных оценках точности сопоставляемых расчетов, что и приводит его к ложному мнению о мнимой «повышенной точности» формулы (2).

Мало того, М. Х. Карапетьянц делает ложное же утверждение о применимости правила термохимической логарифмики, якобы только к кристаллическим неорганическим соединениям, явно ничего не зная о работах различных исследователей по успешному применению его к разным соединениям и к разным агрегатным состояниям, например к теплотам гидратации в жидком состоянии (1953 г.) и к теплотам ионизации в газообразном состоянии (1951 г.), опубликованным в нашей печати.

Все это вместе взятое создает ту путаницу, в результате которой М. Х. Карапетьянц приходит в конце своего «Ответа» [4] к несогласию с тем, с чем он сам же фактически согласился в первых абзацах письма. Обстоятельный разбор его «Ответа» лишний раз показывает справедливость очевидного по своей убедительности положения, что выражение (2), описываемое им в его статьях как нечто новое для науки, действительно является простым математическим следствием (частным случаем) правила термохимической логарифмики.

В заключение заметим, что, ограничиваясь здесь областью термохимии, мы, разумеется, оставляем за собой право вернуться к критике излагаемой М. Х. Карапетьянцем в других его статьях линейной зависимости между какими угодно другими свойствами тел природы.

Поступила
11.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Капустинский, Журн. физ. химии, **29**, 1125, 1955.
2. М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, **27**, 934, 1953.
3. М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, **28**, 1136, 1954.
4. М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, **29**, 1326, 1955.
5. М. Х. Карапетьянц, Примеры и задачи по химической термодинамике, Госхимиздат, 1953, стр. 413.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ В СМЕСЯХ НОРМАЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

Н. А. Дмитриева

Акустическое исследование смесей и растворов относится к одному из существенных звеньев решения проблемы жидкого состояния. Систематические исследования смесей в широком интервале температур [1—3] показали, что оптический метод исследования может быть успешно применен для этих целей.

Цель данной работы — исследование распространения ультразвуковых волн в смесях нормальных органических жидкостей в широком интервале температур и концентраций. Данных по изучению распространения ультразвуковых волн в смесях при низких температурах нами в литературе не обнаружено. Имеющиеся же данные по изучению скорости ультразвука и адиабатической сжимаемости в зависимости от температуры и концентрации в области высоких температур носят, за исключением нескольких работ, весьма разрозненный и отрывочный характер, относятся к разным объектам исследования и не дают возможности сделать какие-либо определенные, общие выводы о характере зависимости скорости и сжимаемости от температуры и концентрации, как это сделано для смесей с ассоциированными компонентами.

Исследования проводились оптическим методом, основанным на явлении диффракции света на ультразвуковой решетке в жидкости. Использованная нами для исследований установка позволяла производить исследование скорости звука в смесях, сохраняя неизменной их концентрацию, в широком интервале температур (от —70° до +100° С) с точностью до 1—1,2%.

Тщательные сопоставления полученных экспериментальных данных по температурной зависимости скорости звука в чистых компонентах с данными других исследователей дали удовлетворительное согласие, что свидетельствует о надежности использованной методики для исследований.

Для каждой смеси проводились две серии измерений на основных частотах $3 \cdot 10^6$ и $6 \cdot 10^6$ гц; в исследованных нами смесях дисперсии скорости ультразвука не наблюдалось.

Смеси C_6H_6—CCl_4, C_7H_8—CCl_4 и о-C_8H_{10}—CCl_4 исследованы нами систематически в пределах концентраций от 0 до 100%, через каждые 10%, в следующих температурных интервалах:

C_6H_6 — CCl_4 от +15 до +70° С,
C_7H_8 — CCl_4 » —60 » +90° С,
о-C_8H_{10} — CCl_4 » +15 » +70° С.

Нами установлено, что во всех исследованных смесях, в указанном интервале температур скорость распространения ультразвука возрастает с понижением температуры по линейному закону и может быть аналитически выражена уравнением*:

$$v = v_0(1 - \alpha\Delta t) \tag{1}$$

(здесь v и v_0 — скорости распространения ультразвука при t и при 20° С, соответственно, α — температурный коэффициент скорости распространения ультразвука, Δt — разность между температурами t и 20° С).

Результаты экспериментального исследования приведены в таблице.

Характер зависимости скорости распространения ультразвука от концентрации для всех изученных систем почти не меняется с температурой, и в первом приближении можно считать, что для данной температуры закон аддитивности для скоростей звука выполним, т. е.

$$v_{1,2} = v_1c_1 + v_2c_2, \tag{2}$$

* Применимость данного уравнения к чистым органическим жидкостям была показана в [4].

Вес. % C_7H_8	v_0 м/сек	$\alpha \cdot 10^{-5}$ град.$^{-1}$	Вес. % C_8H_8	v_0 м/сек.	$\alpha \cdot 10^{-5}$ град.$^{-1}$	Вес. % C_8H_{10}	v_0 м/сек.	$\alpha \cdot 10^{-5}$ град.$^{-1}$
0	935	322	0	935	322	0	935	322
10	980	322	10	980	329	10	977	318
20	1025	321	20	1022	335	20	1020	317
30	1068	319	30	1065	337	30	1059	314
40	1107	321	40	1105	342	40	1105	313
50	1144	320	50	1142	345	50	1145	313
60	1184	320	60	1180	348	60	1187	311
70	1220	319	70	1214	349	70	1230	309
80	1257	318	80	1250	353	80	1270	308
90	1291	317	90	1285	354	90	1315	306
100	1330	314	100	1324	361	100	1355	305

где v_1 и v_2 — скорости ультразвука в чистых компонентах, c_1, c_2 — концентрации, выраженные в весовых процентах, и $v_{1,2}$ — скорость ультразвука в смеси.

Нами установлено, что отклонение $v_{1,2}$, вычисленных по формуле (2), от экспериментально найденных не превышает 1,37% для всех изученных систем. Это дает возможность использовать формулу (2) для расчетов зависимости скорости ультразвука от концентрации при данной температуре для изученных смесей нормальных органических жидкостей по данным для чистых жидкостей.

На основании полученных нами экспериментальных данных по измерению скорости распространения ультразвука в смесях нормальных органических жидкостей и плотности их в широком интервале температур и концентраций произведены расчеты коэффициентов адиабатической сжимаемости для всех изученных систем [5].

Экспериментальные исследования производятся не только для того, чтобы выяснить свойства испытуемых объектов, их задача значительно шире: перенести полученные результаты на другие объекты, подобные исследованным. Поэтому для обработки экспериментальных данных был применен частный случай принципа подобия — закон соответственных состояний.

Обнаружение подчиняемости закону соответственных состояний тех или иных физических свойств жидкостей имеет большую научную и практическую ценность, а именно: если известны значения некоторой величины в определенном интервале температур для одних жидкостей, то можно произвести расчет значений для неисследованных интервалов температур других жидкостей, когда известны соответствующие необходимые исходные данные.

Впервые физически обоснованно закон о соответственных состояниях к вопросу о скорости распространения звука был применен В. Ф. Ноздревым [6].

В исследованиях В. Ф. Ноздрева [6] и З. И. Авдусь [7] было установлено, что закон соответственных состояний применим к скоростям звука и к адиабатической сжимаемости для нормальных органических жидкостей в широком интервале температур — от температур затвердевания до критических.

В свою очередь, мы, опираясь на исследования В. Ф. Ноздрева и З. И. Авдусь, установили, что закон соответственных состояний приложим к скоростям распространения ультразвука, адиабатическим сжимаемостям и плотностям изученных смесей нормальных органических жидкостей во всем исследованном интервале температур и концентраций с той же степенью точности, что и для чистых нормальных органических жидкостей.

Поскольку работ по исследованию скорости распространения ультразвука, адиабатической сжимаемости и плотности в смесях нормальных органических жидкостей от температур затвердевания до критических не производилось, проведение ориентировочных расчетов по закону соответственных состояний, исходя из данных только по чистым жидкостям, нам представляется весьма ценным.

В. Ф. Ноздревым показано [6], что если скорости ультразвука и адиабатические сжимаемости жидкостей и их насыщенных паров подчиняются закону соответственных состояний, то отношение теплоемкостей C_p/C_V и разности теплоемкостей $C_p - C_V$ также подчиняются этому закону. Этот факт должен иметь немаловажное значение для проведения расчетов C_p/C_V и $C_p - C_V$ в широком интервале температур для смесей нормальных органических жидкостей (поскольку они подчиняются закону соответственных состояний) по данным чистых жидкостей.

Нами проведена проверка наиболее существенных закономерностей и правил, вытекающих из подчиняемости скорости звука и адиабатической сжимаемости закону соответственных состояний.

Установлено, что соотношение

$$\frac{Mv^2}{T_k} = f(\theta) \qquad (3)$$

(где M — молекулярный вес, v — скорость ультразвука, T_k — критическая температура и θ — приведенная температура), вытекающее из подчиняемости скорости звука закону соответственных состояний [6], хорошо выполняется для смесей нормальных органических жидкостей.

Соотношение (3) может быть использовано для проведения расчетов скорости звука в смесях нормальных органических жидкостей в широком интервале температур, от близких к затвердеванию до критических только по данным для чистых жидкостей.

Нами также проведена проверка правила Рао [8]:

$$v^{1/3} \cdot \frac{M}{\rho} = R \qquad (4)$$

применительно к смесям нормальных органических жидкостей.

Установлено, что для смесей нормальных органических жидкостей R почти не меняется с температурой для различных концентраций смесей. Имеющие место отклонения незначительны (до 1% для CCl_4 и смесей, содержащих большой процент CCl_4). В области низких температур для смесей C_7H_{16}—CCl_4 имеет место незначительная тенденция уменьшения R с понижением температуры (до 1%). Для смесей C_7H_{16}—CCl_4 и о-C_8H_{10}—CCl_4 зависимость R от состава и молекулярного веса линейная. Для C_6H_6—CCl_4 имеет место небольшое (до 1%) отклонение от линейности.

Анализ экспериментальных данных, имеющихся в литературе [5], показывает, что смеси, составленные из ассоциированных и неассоциированных жидкостей, и водно-спиртовые смеси не подчиняются закону соответственных состояний. Для них не имеют силы и указанные выше правила и закономерности, вытекающие из подчиняемости скорости ультразвука закону соответственных состояний.

Все рассмотренное выше позволяет сделать вывод, что если составляющие смесь чистые компоненты подчиняются закону соответственных состояний одновременно, то и смеси их также подчиняются этому закону. Во всех остальных случаях (когда одна из составляющих смесь компонент или обе не подчиняются закону соответственных состояний одновременно) закон соответственных состояний для смесей не выполняется. Именно в таких смесях и наблюдаются аномалии в зависимости скорости звука и адиабатической сжимаемости от состава.

Московский областной
педагогический институт

Поступила
4.I.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Ларионов, Журн. физ. химии, 27, 1002, 1953.
2. Б. А. Смирнов, Диссертация, НИИФ, МГУ, 1952.
3. В. Ф. Ноздрев, Н. А. Дмитриева, Уч. зап. МОПИ, 15, 59, 1950.
4. П. П. Прозоров, В. Ф. Ноздрев, ЖЭТФ, 9, 825, 1939.
5. Н. А. Дмитриева, Диссертация, МОПИ, 1953.
6. В. Ф. Ноздрев, Уч. зап. МОПИ, 18, вып. 2, 46, 1951.
7. З. И. Авдусь, Диссертация, МОПИ, 1950.
8. В. Ф. Ноздрев, Л. Ф. Лепендин, Журн. физ. химии, 28, 1256, 1953.

МЕХАНИЗМ АНОМАЛЬНОЙ ИОННОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

А. В. Измайлов

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

$$\lg \varkappa = B - \frac{E}{2{,}3RT},$$

[illegible]

[illegible]

Наименование водных растворов	Концентрация	Температурный интервал в °C	E по электропроводности в калориях	Литературные источники
HNO_3	0,05 моль/л	0 ÷ 50	2610	[7]
	0,1	0 ÷ 50	2500	
	0,2	0 ÷ 35	2610	
HCl	0,1 моль/л	0 ÷ 35	2830	[7]
	0,05	0 ÷ 35	2650	
	0,2	18 ÷ 35	2560	
	0,5	18 ÷ 35	2012	
	1	18 ÷ 35	2310	
H_2SO_4	100 г/л	40 ÷ 50		
		55 ÷ 70	1165	[8]
	150	55 ÷ 70	1435	
	200	55 ÷ 70	1555	
	250	55 ÷ 70	1660	
H_3PO_4	0,1558 моль/л	25 ÷ 75	765	[9]
	1,068	25 ÷ 75	820	
	3,208	25 ÷ 75	915	
	5,139	25 ÷ 75	1320	
	7,695	25 ÷ 75	1780	
	10,41	25 ÷ 75	2480	
NaOH	0,02 моль/л	18 ÷ 100	2330	[7]
	0,05	18 ÷ 100	2380	
	1	0 ÷ 100	2720	
KOH	0,1 моль/л	18 ÷ 50	2495	[7]
	0,5	18 ÷ 50	1910	
	0,7	18 ÷ 50	2480	
LiOH	1 моль/л	18 ÷ 50	2480	[7]

Энергия активации вязкостного процесса для воды, согласно данным [10], характеризуется величиной 3800 кал при 25°.

Из приведенной таблицы следует, что энергия активации электропроводности водных растворов значительно ниже 3800 кал. Низкая величина энергии активации процесса электропроводности показывает, что аномальная электропроводность ионов H^+ и OH' обуславливается наличием двух механизмов проводимости: ионного и прототропного.

Ионный механизм — это перенос электричества за счет передвижения самих ионов к электроду, где главную роль играет вязкость раствора. Энергия активации такого процесса составляет 3800 кал и выше.

Прототропный механизм — это цепной процесс передачи протона от одной молекулы к другой, требующий значительно меньшей энергии активации. Низкое значение энергии активации этого процесса объясняется тем, что нет энергетического выигрыша при закреплении протона у определенной молекулы воды, вследствие равенства энергии связи протона с H_2O и статистического равенства энергетического уровня окружающих молекул H_2O.

Оба механизма примерно равновероятны.

Преобладание каждого из указанных выше механизмов в процессе электропроводности будет определяться не только величиной энергии активации каждого из них. Помимо энергии активации вероятность прототропного механизма будет определяться и наличием ионов, способных к нему. Например, в растворах кислот HCl, H_2SO_4, H_3PO_4 доля участия прототропного механизма различна в соответствии с количеством H. ионов в каждой из них (см. таблицу).

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность проф. С. В. Горбачеву за ценные советы и дискуссию по этому вопросу.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
22.II.1955

ЛИТЕРАТУРА

М. Дол, Основы теоретической и экспериментальной электрохимии, ОНТИ, 1937.
E. Hückel, Zs. Elektrochem., **34**, 546, 1928.
H. Bernal, R. H. Fowler, Journ. Chem. Phys., **1**, 515, 1933.
H. Wannier, Ann. Phys., **24**, 545, 569, 1935.
A. E. Stearn, H. Eyring, Journ. Chem. Phys., **5**, 113, 1937.
С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ГИИЛ, М., 1948.
Техническая энциклопедия, Справочник физических, химических и технологических величин, т. 4, 1930.
S. Skowronski, Eu. Reinoso, Trans. Amer. Electrochem. Soc., **52**, 205, 1927.
И. В. Смирнов, Диссертация, М., 1948.
С. Глесстон, Введение в электрохимию, ГИИЛ, М., 1951.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ ПО КРИВОЙ РАСТВОРИМОСТИ

В. В. Фомин

К. Б. Яцимирским был предложен метод определения последовательных констант устойчивости комплексных ионов [illegible] из кривых, выражающих зависимость изменения потенциала полярографической полуволны от концентрации аддендов [1,2] и из кривых растворимости [1,3]. Метод основан на том, что, при существовании в растворе только двух комплексных ионов в некоторой области концентраций аддендов, касательная, проведенная через точку, в которой концентрации этих ионов равны, имеет определенный наклон.

В случае определения из кривых растворимости, выражая реакции, происходящие в растворе, уравнением

$$AX_{m\,(тв)} + (n-m)\,X\,(раств) \rightleftarrows AX_n\,(раств), \qquad (1)$$

константы равновесия которых

$$K_n = \frac{[AX_n]}{[X]^{n-m}}, \qquad (2)$$

получаем, что константы устойчивости комплексных ионов равны

$$K_n^{c} = \frac{[AX_n]}{[A][X]^n} = \frac{[AX_n]}{[X]^{n-m}[A][X]^m} = \frac{K_n}{L_p}, \qquad (3)$$

где L_p — произведение растворимости для соли AX_m.

Предположив, что в растворе содержатся только два комплексных иона AX_n и AX_{n-1}, которыми определяется растворимость, а концентрацией катионов A можно пренебречь, получим, что

$$S = [AX_n] + [AX_{n-1}],$$

и

$$\frac{d\lg S}{d\lg [X]} = n - m - \frac{K_{n-1}[X]}{K_n + K_{n-1}[X]}. \qquad (4)$$

Наиболее вероятно существование в растворе только двух комплексных ионов при такой концентрации анионов X, когда $[AX_n] = [AX_{n-1}]$, и, следовательно,

$$K_n = K_{n-1}[X]. \qquad (5)$$

Из уравнений (4) и (5) получаем, что в этом случае

$$\frac{d\lg S}{d\lg [X]} = n - m - \frac{1}{2}. \qquad (6)$$

Таким образом, проводя касательные к кривой $\lg S - \lg [X]$ под углом $n - m - \frac{1}{2}$, где n в простейшем случае принимает последовательно целые значения 1, 2, 3 и т. д., можно найти концентрации $[X]$, при которых $[AX_n] = [AX_{n-1}] = \frac{S}{2}$, а отсюда и соответствующие константы.

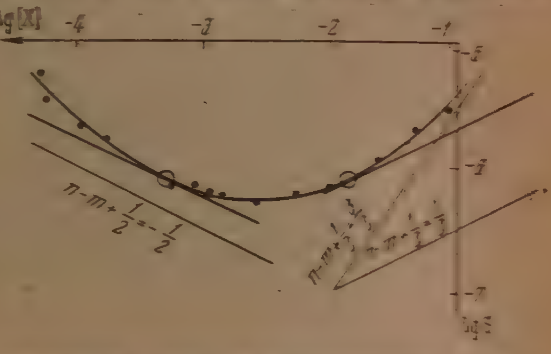
При $n = 1$ $[AX_0] = [A]$ и $K_1 = \frac{[A]}{[X]^{-m}} = [A][X]^m = L_p$,

и $[AX_0] = \frac{S}{2}$ [illegible] можно найти произведение растворимости.

Из этой же точки находится $K_1 = \frac{[AX]}{[X]^{1-m}}$, так как $[AX_0] = [AX]$. Из данных для точки касания при $n = 1$ можно найти K_1 и K_2 и т. д. Все константы, кроме произведения растворимости и константы устойчивости наиболее сложного иона, находятся дважды.

Экспериментальная проверка предложенного метода была осуществлена только на одном примере [3], поэтому представляет интерес применить его к другим системам.

Для проверки предложенного метода нами были взяты данные работы [4] по растворимости хлористого серебра в смеси $NaCl - NaClO_4$ (перхлорат прибавлялся для сохранения постоянной ионной силы, равной единице). Результаты этой работы приведены на рисунке, где дана зависимость логарифма растворимости от логарифма активности хлор-ионов, рассчитанной в [4]. Коэффициенты активности комплексных ионов принимались равными единице.



На этом же рисунке приведены касательные для $n = 0$ и $n = 1$, показывающие, что в растворе существуют только молекулы AgCl и ионы $AgCl_2^-$. Построение касательных осуществлялось путем проведения прямых с заданным наклоном, а затем — параллельных им касательных.

Из рисунка найдено, что для первой точки $\lg [X] = -3{,}36 \pm 0{,}04$, $\lg S = -6{,}08 \pm 0{,}04$, $\lg \frac{S}{2} = -6{,}38 \pm 0{,}04$, поэтому $\lg K^0 = (-6{,}38 \pm 0{,}04) + (-3{,}36 \pm 0{,}04) = -9{,}74 \pm 0{,}08$, $\lg K_1 = 6{,}38 \pm 0{,}04$.

Для второй точки $\lg [X] = -1{,}90 \pm 0{,}04$, $\lg S = -6{,}14 \pm 0{,}04$, $\lg \frac{S}{2} = -6{,}44 \pm 0{,}04$; следовательно, $\lg K_1 = 6{,}44 \pm 0{,}04$, $\lg K_2 = (-6{,}44 \pm 0{,}04) - (-1{,}90 \pm 0{,}04) = -4{,}54 \pm 0{,}08$.

Значения $\lg K_1$, найденные из двух разных точек, равны в пределах погрешности определения, поэтому можно принять, что $\lg K_1 = — 6{,}41 \pm 0{,}04$.

По уравнению (4) $\lg K_1^0 = 3{,}36 \pm 0{,}12$, $\lg K_2^0 = 5{,}20 \pm 0{,}12$. Логарифм произведения растворимости хлористого серебра [5] равен $-9{,}75$, что хорошо совпадает с величиной, найденной нами; $\lg K_1^0$ и $\lg K_2^0$ по данным работы [4], рассчитанные из уравнений для растворимости, равны, соответственно, 3,42 и 5,25, что удовлетворительно соответствует величинам, полученным выше.

Можно полагать, что одна константа, найденная из разных точек, будет иметь различные значения, если ионная сила раствора будет меняться.

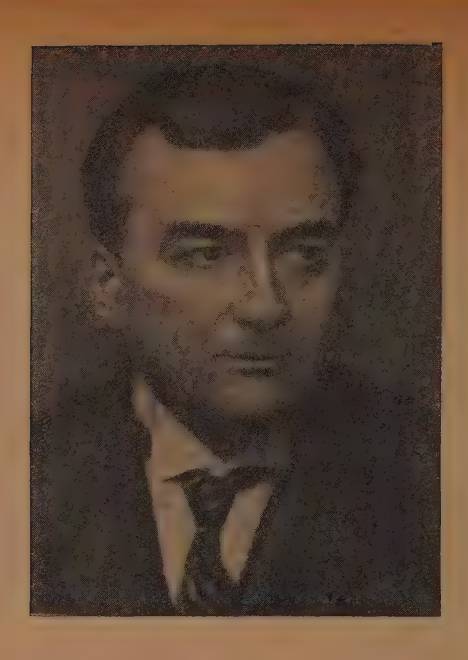
ВЫВОДЫ

При помощи касательных к кривой логарифм растворимости — логарифм концентрации аддента, под углом $n - m - \frac{1}{2}$, где n — число координированных групп, m — число анионов в простой соли AX_m, определены природа ионов, образующихся при растворении AgCl, и константы их устойчивости. Установлено, что образуются молекулы AgCl и ионы $AgCl_2^-$. Логарифмы произведения растворимости и констант устойчивости ионов $AgCl^0$ и $AgCl_2^-$ равны, соответственно, $-9{,}74 \pm 0{,}08$; $3{,}36 \pm 0{,}12$ и $5{,}20 \pm 0{,}12$.

Поступило
25. II. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Б. Яцимирский. «Сборник статей по общей химии». Изд-во АН СССР, т. 1, стр. 193, 1953.
2. К. Б. Яцимирский. Усп. химии, 22, 410, 1953.
3. К. Б. Яцимирский. «Сборник статей по общей химии». Изд-во АН СССР, т. 1, стр. 97, 1953.
4. J. H. Jonte, Don S. Martin. Journ. Amer. Chem. Soc., 74, 2052, 1952.
5. B. B. Owen. Journ. Amer. Chem. Soc., 60, 2229, 1938.



НИКОЛАЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ ШИЛОВ

(К 25-летию со дня смерти)

Скончавшийся 25 лет назад 17 августа 1930 г. профессор Московского высшего технического училища Николай Александрович Шилов был несомненно одним из самых даровитых и ярких представителей химической науки нашей страны.

Н. А. Шилов родился в 1872 г. По окончании гимназии он поступил на естественное отделение физико-математического факультета Московского университета. Его первым научным увлечением была ботаника, которой он заинтересовался под влиянием знаменитого уже в то время К. А. Тимирязева.

Однако после первой же лекции молодого профессора химии Н. Д. Зелинского на тему о роли Пастера в развитии химических теорий Н. А. Шилов заинтересовался химией, которая и определила дальнейший научный путь даровитого юноши.

Н. Д. Зелинский был естествоиспытателем с широким химическим кругозором. Будучи специалистом по органической химии, он проявлял неменьший интерес к физической химии и сумел увлечь этой наукой Н. А. Шилова. Когда по окончании университета Н. А. Шилов был оставлен для подготовки к профессорскому званию, Н. Д. Зелинский оказал ему содействие в получении заграничной командировки в Лейпциг, где раньше работал он сам и где в те годы особенно успешно развивалась научная деятельность крупнейших физико-химиков Вильгельма Оствальда, его ученика Р. Лютера и других.

Н. А. Шилов был командирован в Лейпциг дважды: в 1896—1897 гг. и в 1901—1904 гг. После возвращения из своей второй командировки Н. А. Шилов защитил в 1904 г. в Москве свою магистерскую диссертацию на тему «О сопряженных реакциях окисления», после чего в 1906 г. был утвержден в звании приват-доцента Московского университета.

Эта диссертация сразу выдвинула Н. А. Шилова в первые ряды русских физико-химиков и оказала весьма значительное влияние на развитие химической кинетики.

В дальнейшем Н. А. Шилов в сотрудничестве с целым рядом своих учеников применил результаты своих выводов к исследованию многих процессов, играющих существенную роль в фотографическом проявлении.

В 1911 г. Н. А. Шилов вместе с лучшей частью профессуры оставил преподавание в Московском университете в знак протеста против действий царского министра Кассо, направленных против Правления автономного университета и против студенчества.

После этого Н. А. Шилов продолжал свою научно-педагогическую деятельность в Московском высшем техническом училище в качестве заведующего кафедрой неорганической химии; на эту должность он был избран в 1910 г. Заведывание кафедрой он совмещал с должностью профессора Коммерческого института.

В 1915—1917 гг., во время первой мировой войны, Н. А. Шилов принял горячее участие в деле противогазовой защиты русской армии. Уже в начале применения влаж-

го противогаза весьма большое значение имело обнаружение Н. А. Шиловым и А. Изгарышевым того факта, что раствор, предназначавшийся для пропитки влаж- х противогазов, был составлен по неправильному рецепту и содержал недостаточное ичество соды. Применение влажного противогаза, пропитанного такой жидкостью, только не могло спасти защищенного им человека от отравления боевым газом — ором, но, наоборот, угрожало ему тяжелым отравлением вследствие действия сер- стого газа, выделяемого при реакции пропитывающей противогаз жидкости с хло- за счет содержащегося в ней в избытке тиосульфата.

Когда в 1915 г. появился универсальный угольный противогаз Н. Д. Зелинского, А. Шилов продолжил и развил дело своего учителя. Выполнив свои исследования рганизованной им фронтовой подвижной химической лаборатории, Н. А. Шилов привлеченными им сотрудниками создал современную методику исследования,а также сновные теории действия угольного противогаза. Из этих фронтовых исследований оследствии развились обширные работы Н. А. Шилова и его школы по динамиче- й активности угля, а также дальнейшие работы его и его многочисленных уче- ков в области изучения сорбционных процессов.

Во время войны Н. А. Шилов не ограничился экспериментальными научно-иссле- ательскими работами в области теории и практики действия противогазов, но при- и непосредственно горячее участие в организации так называемого «газового ривания», т. е. противогазовой подготовки войск, и в других мероприятиях, отно- щихся к противогазовой защите, например в организации ремонта неисправных про- огазов и т. д.

Н. А. Шилов был непревзойденным лектором и популяризатором химической науки вдохновенные яркие и в то же время строго научные лекции пользовались неизмен- успехом у слушателей и проходили при переполненных аудиториях. Нередко лекции посещали также профессора, доценты и преподаватели. Слушатели гда уходили после лекций Н. А. Шилова возбужденными его яркими идеями, лыми увлекательными обобщениями, и им невольно передавался его собственный узиазм по отношению к любимой науке.

Перу Н. А. Шилова принадлежит оригинальный учебник по объемному анализу, учивший большое распространение в высших учебных заведениях и много способ- овавший поднятию на высокий научный уровень преподавания количественного лиза в высшей школе.

Н. А. Шилов обладал природным даром привлекать к себе учеников и последова- ей; в отношениях с ними он проявлял научную щедрость, делясь своими научными ями и помогая им всем, чем только мог.

Н. А. Шилов оставил после себя обширную школу учеников, среди которых можно вать имена акад. М. М. Дубинина, членов-корреспондентов АН СССР Н. А. Изга- шева, Б. В. Некрасова, К. В. Чмутова, действительного члена АН Латвийской ССР К. Лепинь, заслуженных деятелей науки и техники Я. М. Катушева и Б. М. Бер- гейма, профессоров и доцентов С. А. Вознесенского, М. Л. Чепелевецкого, И. Назарова, К. В. Астахова, А. В. Киселева, Н. М. Ронжиной, Л. М. Орловой, Г. Шатуновской и других. Кроме названных лиц, учениками Н. А. Шилова считают также и многие другие исследователи, участвовавшие в совместных с ним рабо- и слушавшие его лекции.

Н. А. Шилов скоропостижно скончался в расцвете своих сил во время туристского ешествия в Гаграх 17 августа 1930 г.

Среди разнообразных работ Н. А. Шилова особенно выделяются работы двух на- влений: 1) по исследованию сопряженных реакций окисления и 2) по исследованию орбции на угле. Первое из этих направлений охватывает цикл работ, непосредствен- связанных с вопросами химической кинетики.

Для того чтобы понять и оценить значение работ Н. А. Шилова по химической ки- ике, необходимо представить себе пути становления химической кинетики как осо- области химии. В восьмидесятых годах прошлого столетия Вант-Гофф, Сванте рениус, частично В. Оствальд на основе физических представлений сформулировали важных законов химической кинетики (молекулярность реакций, энергия акти- ии, катализ ионами водорода и т. п.), заложив тем самым основы нового раздела ии. Это был, несомненно, крупный успех. Однако в этом триумфе физических пред- влений была заключена опасность пренебрежения химизмом реакций. Действитель- такие вопросы, как действие среды на химические реакции, роль химического строе- реагирующих молекул и, что особенно важно, значение лабильных промежуточных дуктов в химических превращениях, оставались в тени. На необходимость учета особенностей химической реакции уже в то время указывал Н. А. Меншуткин, лишь немногие ученые и притом случайно занимались изучением влияния промежу- ных соединений, образующихся в ходе реакции, на процесс химического превра- ия. Больше всего этими вопросами интересовались исследователи, изучавшие со- женные реакции, в которых возникновение одной, легко идущей реакции, вызы- ускорение другой, трудно протекающей в отсутствие первой в изолированной теме. Систематическое изучение сопряженного окисления различных соединений лородом воздуха привело А. Энглера и А. Н. Баха к заключению, что образование окоактивных промежуточных соединений имеет фундаментальное значение для

протекания процессов окисления. В 1897 г. А. Н. Бах опубликовал свою знамениту теорию окисления кислородом воздуха, в которой основная роль в кинетике процесс принадлежит образующимся в его ходе лабильным промежуточным перекисям. Э было первое крупное обобщение, знаменующее переход к новым представлениям в х мической кинетике.

Через несколько лет начинают появляться работы Николая Александровича Ш лова, из которых главная — его замечательная диссертация «О сопряженных реакция окисления». Тогда еще совсем молодой автор проводит огромную экспериментальну работу по изучению гомогенных сопряженных реакций окисления в растворах, ан лизирует весь имевшийся ранее разрозненный материал и интерпретирует его с едино точки зрения. Он расширяет область вопросов сопряженных реакций и делает далек идущие выводы, направленные на обоснование одной общей идеи об основной ро лабильных промежуточных продуктов в химической кинетике. Вот какими словам Н. А. Шилов заканчивает свою диссертацию:

«Заканчивая свое изложение, я позволю себе еще раз формулировать тот общи вывод, который намечается моим исследованием.

Существует много данных, указывающих на то, что реакции окисления протекаю очень сложно и что эмпирические уравнения процессов стоят приблизительно в так же отношении к истинному течению реакций, как эмпирические формулы органич ских соединений к их конституционным формулам. К этому выводу приводят кинет ческие исследования, но они не дают возможности поставить вопрос на экспериме тальную почву и сделать окончательный выбор между различными промежуточны реакциями, возможными для данной кинетической системы.

Изучение сопряженных реакций заполняет этот пробел.

Явления химической индукции представляют не что иное, как вовлечение в р акцию тех промежуточных продуктов, которые по своей неустойчивости или мал концентрации в большинстве случаев не могут быть выделены в свободном состояни Заставляя эти продукты входить во взаимодействие с посторонними веществами, м получаем представление о их составе и свойствах и об истинном ходе химической р акции. Поэтому, исследование сопряженных реакций можно применить как мет изучения природы и состояния веществ в интимный момент химических превращени

В этом, мне кажется, заключается главный интерес вопроса о сопряженных реа циях и отсюда вытекает его связь с другими вопросами и общими задачами химическ динамики».

Никто в те времена с такой предельной ясностью не формулировал общего знач ния промежуточных веществ в химической кинетике.

В начале XX в. появляется серия работ немецкого ученого Боденштейна, которы изучая газовые реакции (в частности, образование бромистого водорода), приход к выводу, что простые моно- и бимолекулярные законы часто не отвечают истинном гораздо более сложному течению газовых реакций. Боденштейн и его ученики в дал нейшем в ряде фундаментальных работ широко развили и обосновали эксперимента но значение промежуточных веществ в гомогенной газовой кинетике.

В результате работ указанных трех ученых (к которым можно было бы прибави еще несколько имен) на рубеже двух веков начало происходить постепенное изменен направления развития химической кинетики. Законы Вант-Гоффа и Аррениуса остали основой кинетики, но в большинстве случаев лишь в приложении к единичному эл ментарному акту. Химическое превращение в целом оказалось, как правило, сложн явлением, определяющимся теми промежуточными лабильными веществами, котор возникают по ходу процесса. Развитие химической кинетики в XX в. в значительн мере определяется указанными представлениями.

Таким образом, Николай Александрович Шилов был одним из тех ученых, котор заложили основы современного направления развития химической кинетики.

Рассмотрим кратко главные результаты работы Н. А. Шилова «О сопряженн реакциях окисления».

При изучении явлений химической индукции Н. А. Шилов ставит себе зада определения природы промежуточного образования, ответственного за явление инду ции. С этой целью им было экспериментально исследовано большое число сопряженн систем (сопряженное окисление оксикислот хромовой кислотой при одновременн окислении мышьяковистой кислоты, окисление иодоводорода персульфатом в прис ствии закиси железа, окисление мышьяковистой кислоты бромноватой кислотой в пр сутствии закиси железа, окисление мышьяковистой кислоты персульфатом в прис ствии закиси меди и т. п.). Н. А. Шилов применяет новые, более строгие методы д количественного определения фактора индукции, указывая при этом, что сам по се фактор индукции определяет лишь стехиометрический состав промежуточного ве ства, но не его природу и происхождение. Постепенно и систематически меняя приро веществ, участвующих в данной сопряженной реакции, Н. А. Шилову удается бол точно подойти к решению вопроса о строении промежуточного соединения. Примен ние кинетических методов исследования дает возможность Н. А. Шилову изуча механизм образования активного промежуточного соединения. В результате своих и следований Н. А. Шилов приходит к выводу, что в одних случаях промежуточн продукт сопряженной реакции представляет собой неустойчивую степень окислен

индуктора (например, случай индукции при окислении закиси железа $Fe^{\cdot\cdot} \to Fe^{\cdot\cdot\cdot}$) или актора (например, окисление бромноватой кислоты $HBrO_3 \to HBrO_2$). В других случаях промежуточный продукт есть комплексное образование индуктора с акцептором (например, сопряженное окисление оксикислот с мышьяковистой кислотой и окисью сурьмы:

$$As_2O_3 + C_4H_6O_6 \rightarrow [As_2O_3 \cdot C_4H_6O_6])$$

индуктор акцептор

или индуктора с актором (окисление хлорноватистокислого аммония перманганатом:

$$NH_3 + HClO \rightarrow [NH_3 \cdot HClO]).$$

актор индуктор

При изучении явлений гомогенного катализа в растворах Н. А. Шилов высказывает идею о тесной связи катализа с химической индукцией. По его представлениям, катализатор играет роль индуктора по отношению к химической системе, реагирующей под его воздействием. Однако катализатором может быть лишь такой индуктор, который способен регенерироваться в последующей стадии реакции. Возможность такой регенерации обоснована Н. А. Шиловым, исходя из теории электрохимических потенциалов. Механизм действия такого катализатора-индуктора заключается в том, что он образует с одним из исходных веществ неустойчивое соединение. Это промежуточное соединение реагирует с другим компонентом системы, приводя к образованию конечного вещества и восстановлению катализатора в его первоначальном виде. Так как каждая молекула катализатора, восстанавливаясь в каждом цикле, может ввести в реакцию неограниченное число исходных молекул, то фактор индукции в этом случае равен бесконечности. Таким образом, Н. А. Шилов рассматривает катализ как частный случай индукции. Изучая кинетическим методом переход от индукции к катализу, Н. А. Шилов нашел экспериментальное указание на химический характер цикла превращений, претерпеваемого катализатором. В качестве примера приведем механизм процесса каталитического действия окислов железа, предложенный Н. А. Шиловым:

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + nS_2O_3'' \rightarrow [Fe^{\cdot\cdot\cdot} \cdot nS_2O_3''] \cdots$$

$$[Fe^{\cdot\cdot\cdot} \cdot nS_2O_3''] + K_2S_2O_8 \rightarrow [Fe^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} \cdot S_2O_3''] + K_2SO_4 \rightarrow$$

$$\rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot} + S_4O_6'' + K_2SO_4.$$

Цикл катализатора: $Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow$ комплекс $\rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot}$

Н. А. Шилов подробно экспериментально изучил два случая ускорения реакции конечным продуктом ($HBrO_3 + As_2O_3$ и $KMnO_4 + C_2H_2O_4$). Им было показано, что, по крайней мере, в этих двух случаях автоускорение связано с действием конечного продукта в качестве индуктора, образующего с одним из исходных веществ активное промежуточное соединение. Последнее, взаимодействуя с другим компонентом системы, приводит к образованию конечных продуктов реакции. Так как индуктор (конечный продукт для первой из упомянутых реакций — HBr) не только не исчезает, но, наоборот, накапливается с ходом реакции, то последняя автоускоряется со временем. Такого рода процессы Н. А. Шилов назвал самоиндуктивными. Не отрицая существования собственно автокаталитических процессов в понимании Оствальда, Н. А. Шилов настаивал на наличии аналогичных по внешнему характеру явлений самоиндукции.

Н. А. Шилов работал в области реакций в растворах, где широко распространено явление электролитической диссоциации и где в большинстве случаев основную роль в ходе процесса играют ионы. Дальнейшее развитие учения о такого рода ионных реакциях в растворах в основном пошло по тому направлению, которое развивал Н. А. Шилов в своих работах.

Явления гомогенного катализа в растворах электролитов в свете современных данных протекают в соответствии с взглядами Н. А. Шилова как сложные реакции, связанные с образованием ионных комплексов. Иное представление о прямом действии катализатора на константу скорости реакции исходных веществ, казалось, потеряло всякое значение. Только недавно, в результате наблюдения тримолекулярности некоторых реакций в растворах, Евгений Алексеевич Шилов пришел к заключению, что в некоторых случаях возможно непосредственное превращение исходных молекул в конечные при тройном соударении этих двух молекул с молекулой катализатора. Такой механизм напоминает механизм Оствальда. Следует еще раз отметить, что Н. А. Шилов признавал возможность существования обоих типов катализа.

Нет сомнения, что большая часть реакций в растворах и значительная часть газовых реакций протекают не как непосредственные моно-, би- или тримолекулярные реакции, но как сложный процесс с образованием малоустойчивых промежуточных образований (ионные комплексы, свободные радикалы). Среди сложных реакций, идущих при помощи свободных радикалов, большое значение имеют цепные реакции.

Цепная теория появилась в результате открытия уже после 1905 г. новых фундаментальных фактов (большой квантовой выход некоторых фотохимических реакций, явления пределов, получение и изучение свойств свободных радикалов).

Хотя работы Н. А. Шилова не имели прямого отношения к открытию и развитию теории цепных реакций, однако развитие этой теории так же, как и развитие теории ионных реакций в растворах, связано с именем Н. А. Шилова. Н. А. Шилов был одним из тех ученых, которые на рубеже XX в. своими работами показали общее значение для химической кинетики малоустойчивых промежуточных соединений, а также недостаточность простейших классических представлений в этой науке. Эти работы и направили мысль исследователей, изучавших динамику химического процесса, по новому, химическому пути.

Вторым большим циклом работ Н. А. Шилова были работы, связанные с проблемами адсорбции газов и растворенных веществ, а также с вопросами химии поверхностных соединений. Эти работы поглотили научные интересы Н. А. Шилова, начиная с 1915 г. и вплоть до последних дней его жизни.

Весьма характерен для Н. А. Шилова как ученого и как человека и гражданина тот путь, которым он пришел к широкому и всестороннему исследованию адсорбционных явлений.

Н. А. Шилов был одним из тех представителей русской химии, которые немедленно после применения в 1915 г. химического оружия самоотверженно и творчески включились в дело разработки эффективных способов противохимической защиты. Как уже указывалось выше, со свойственным ему размахом и широтой постановки задач он развил бурную научную и организационную деятельность. Нет никакого сомнения в том, что Н. А. Шилов, которому был глубоко чужд узкопрактический подход к разрешению стоящих перед ним вопросов, без глубокого научного проникновения в них, именно при изучении процессов, протекающих в противогазах, почувствовал живой интерес к природе поверхностных явлений, а вскоре и оказался полностью захваченным увлекательной областью этой науки.

Если вначале (1915—1916 гг.) в центре внимания Н. А. Шилова были только «текущие» задачи, задачи «сегодняшнего дня» по организации противохимической защиты, то во второй период (1916—1917 гг.) он проводит уже планомерное научное исследование процессов адсорбции в динамических условиях из тока воздуха на слое адсорбента. Результатом этих исследований явилась стройная система взглядов, позволившая не только описывать явления, но и давать рекомендации по усовершенствованию противогаза.

Эти работы Н. А. Шилова не утратили своего значения и в наше время, а область их применения значительно возросла, так как выяснилась глубокая аналогия между процессами, протекающими в противогазе, и многими другими процессами, играющими большую роль в промышленности и лабораторной практике. (В широком смысле этого слова такими процессами являются все сорбционные процессы, протекающие в динамических условиях в слое адсорбента, например в хроматографической колонке.)

Из работ Н. А. Шилова этого периода следует прежде всего остановиться на представляющемся в наше время почти тривиальным, но имевшем огромное значение в свое время, понятии не только о различии между статической и динамической активностями адсорбента, но и об отсутствии параллелизма между этими характеристиками адсорбента.

Четкое установление этого различия на основании анализа огромного экспериментального материала, установление таких понятий, как «время защитного действия», «проскок», роль длины слоя, представление о параллельном переносе фронта газа вдоль слоя адсорбента после того, как форма кривой, выражающей фронт газа, станет стационарной,— все эти понятия и представления привели к ясной картине явления в слое адсорбента. Методы, разработанные Н. А. Шиловым в этой области, сохранили свое значение до настоящего времени, а многие из его мыслей по этому поводу были в дальнейшем продолжены и развиты его последователями и учениками.

Вполне естественно и весьма типично для Н. А. Шилова, что в дальнейшем, когда отпала необходимость работы в полевых условиях, когда проблема испытания и усовершенствования противогаза перестала быть центральной проблемой, Н. А. Шилов не только не оставил области поверхностных явлений, а, наоборот, с большим размахом развернул их изучение, перенеся центр тяжести на общетеоретические вопросы, дающие в его представлении ключ к наиболее глубокому пониманию этих явлений.

В качестве общей характеристики этого этапа исследований Н. А. Шилова можно отметить ту же особенность, которая выше уже была отмечена при характеристике его работ по химической кинетике. Эта особенность такова: развитие учения об адсорбционных явлениях в значительной степени проходило под знаком применения к ним общих физических представлений. Успехи этого направления порождали (и продолжают порождать в наше время!) опасность игнорирования чисто химических особенностей при взаимодействии поверхности адсорбента с молекулами адсорбируемых веществ. Особенностью научного творчества Н. А. Шилова и было привнесение в проблемы физической химии чисто химических взглядов и концепций.

Без преувеличения можно сказать, что взгляды Н. А. Шилова об образовании окислов различного типа на поверхности «классического» адсорбента — активного угля — ни в малейшей степени не устарели почти за 30 лет, протекшие со времени их опубликования. Наоборот, именно теперь больше, чем когда-либо раньше, становится общепринятой идея, что без глубокого проникновения в понимание химической природы поверхности адсорбента, без изучения тех более или менее устойчивых соединений, которые

образуются при взаимодействии газов и паров (например, кислорода, водяных паров) с поверхностью адсорбента, нельзя понять многих адсорбционных явлений. Повидимому, можно считать твердо установленным, что поверхность, например, силикагеля нельзя представлять себе как поверхность, состоящую из SiO_3, поверхность угля — как поверхность углерода и т. д. Следует также отметить, что если Н. А. Шилов описывал различные типы окислов, образующихся на поверхности угля лишь на основании более или менее косвенных соображений, то в наше время существуют более непосредственные методы исследования структуры и состава поверхностных слоев адсорбентов. Эти методы позволяют утверждать, что основные идеи, высказанные Н. А. Шиловым по этому поводу, правильны, хотя одновременно, повидимому, следует учитывать электрохимические особенности угля как электрода.

Говоря о заслугах Н. А. Шилова в исследовании адсорбционных явлений, нельзя не упомянуть о том, что им создана большая школа, представители которой продолжают плодотворно изучать и углублять проблемы, вытекающие из его работ. Достаточно здесь упомянуть о множестве работ советских исследователей по вопросам изучения газовой адсорбции в статических условиях в связи со структурой и природой поверхности адсорбентов, работ по изучению адсорбции растворенных веществ, исследований термических эффектов, сопровождающих сорбцию, работ по динамике сорбции, по изучению сорбции газовых смесей и много других.

Таким образом, идеи Н. А. Шилова, давшие возможность обобщить опытный материал по химической кинетике и сорбции современной Шилову эпохи и наметившие главнейшие направления в развитии этих областей, и в наше время продолжают оказывать плодотворное влияние на работы крупнейших научных школ Советского Союза.

Русская наука вправе гордиться трудами Н. А. Шилова, выдающегося ученого, блестящего лектора и педагога, воспитавшего поколение русских химиков и проложившего в науке новые и оригинальные пути.

Б. М. Беркенгейм, Н. Н. Семенов, В. В. Серпинский

СЕССИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР, ПОСВЯЩЕННАЯ МИРНОМУ ИСПОЛЬЗОВАНИЮ АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ

В период с 1 по 5 июля 1955 г. в Москве состоялась сессия Академии наук СССР, посвященная мирному использованию атомной энергии. Работа сессии проходила в форме пленарных заседаний и заседаний Отделений физико-математических, химических, биологических и технических наук. Тематика и содержание как пленарных заседаний, так и заседаний сессий отделений лучше всего видны из названий докладов, сделанных на этих заседаниях. На обоих пленарных заседаниях были заслушаны доклады:

1. Работы Академии наук СССР по уран-графитовым реакторам (В. С. Фурсов).
2. Исследование ядерных процессов при высоких энергиях на ускорителях (М. Г. Мещеряков).
3. Радиохимические исследования продуктов ядерных превращений при бомбардировке частицами высоких энергий (А. П. Виноградов).
4. Итоги и перспективы применения радиоактивных изотопов в биохимии (В. А. Энгельгардт).

На пяти заседаниях сессии Отделения физико-математических наук были обсуждены доклады:

1. Размножение нейтронов в уран-графитовых системах.
2. Измерение параметров уран-графитовых систем методом призмы.
3. Измерение резонансного поглощения нейтронов в уран-графитовых решетках.
4. Резонансное поглощение нейтронов в гетерогенных системах.
5. Зависимость эффективного числа вторичных нейтронов от энергии захваченных первичных нейтронов.
6. Измерения эффективного числа нейтронов, испускаемых изотопами урана-235, урана-233 и плутония-239 при захвате нейтронов с энергиями в интервале от 30 keV до 1 MeV.
7. Средние скорости медленных нейтронов в различных средах.
8. Измерение температурных эффектов в уран-графитовых подкритических системах.
9. Относительные измерения среднего числа нейтронов, испускаемых при делении различных изотопов урана и плутония.
10. Работы Академии наук СССР по реакторам с ураном-235, плутонием-239 и водородным замедлителем.
11. Некоторые вопросы теории уран-водной решетки.
12. Методика измерения коэффициента размножения на быстрых нейтронах в уран-водной решетке.
13. Альфа-спектры тяжелых элементов.
14. Энергетические уровни ядра нептуния-237 и распад америция-242.
15. Спектры гамма-лучей при захвате тепловых нейтронов в некоторых тяжелых ядрах.
16. Кристаллический нейтронный спектрометр.
17. Выход нейтронов при фоторасщеплении урана и тория.
18. Изменения свойств графита под действием облучения нейтронами.
19. Дозиметрия ионизирующих излучений при помощи вспышечных фосфоров.

На заседаниях сессии Отделения технических наук были заслушаны доклады:

1. Влияние огнеупорных материалов сталеразливочных устройств на загрязнение стали неметаллическими включениями.
2. Изучение процессов перемешивания в ваннах мартеновских печей при помощи радиоактивных изотопов.
3. Кинетика десульфурации чугуна.
4. Исследование неметаллических включений методом радиографии.
5. Метод изотопного обмена для измерения скорости испарения и коэффициента диффузии в твердых металлах.
6. Методы исследования диффузии при помощи радиоактивных изотопов.
7. Исследование износных свойств масел и топлив при помощи изотопов.
8. Изучение износа режущего инструмента.
9. Ионизационные методы в гамма-дефектоскопии металлов больших толщин.
10. Применение радиоактивных излучений для контроля толщины стального проката и металлических покрытий.
11. Опыт промышленного применения изотопов для маркировки стального проката.

12. Исследование уноса солей с паром и гидродинамики двухфазной жидкости етодом радиоактивных изотопов.

13. Применение радиоактивных изотопов и излучений в разведке полезных ископаемых.

14. Использование радиометрии для поисков нефтяных месторождений с поверхности Земли.

15. Разделение нефтеносных пластов от водоносных нейтронными методами исследования скважин.

16. Выделение нефтеносных и водоносных пластов и определение водо-нефтяного онтакта в условиях обсаженных стальной колонной скважин.

17. Опыт практического применения нейтронных методов исследования скважин ля контроля процесса разработки нефтяных месторождений.

18. Использование сцинтилляционных счетчиков в радиометрической аппаратуре.

На сессии Отделения биологических наук были заслушаны и обсуждены доклады:

1. Действие ионизирующих излучений на животный организм.

2. Влияние ионизирующих излучений на плодовитость мышей и жизнеспособность х потомства.

3. Защита животного организма от повреждающего действия ионизирующих излучений.

4. Локальное действие ионизирующих излучений на различные отделы центральой нервной системы.

5. Биохимические основы биологического действия ионизирующих радиаций.

6. Действие ионизирующей радиации на растворы белков и белковых комплексов.

7. Чувствительность различных органов растительной клетки к действию ионирующих излучений.

8. Применение C^{14} и P^{32} в исследовании синтетических функций изолированных лоропластов.

9. Применение C^{14} в изучении первичных продуктов фотосинтеза.

10. О дневных и сезонных изменениях в составе органических веществ, образующихся в процессе фотосинтеза.

11. Применение радиоактивных изотопов в исследовании оплодотворения растений.

12. Изучение азотного питания и азотного обмена в растениях с применением N^{15}.

13. Использование меченной радиоактивным углеродом углекислоты в изучении азового режима плодов.

14. C^{14} в изучении скорости обмена веществ у дрожжей и молочнокислых бактерий.

15. Лучевая стерилизация.

16. Применение гамма-лучей Co^{60} при хранении овощей.

17. Действие ионизирующих излучений на рост и развитие растений.

18. Влияние естественно-радиоактивных элементов, внесенных в почву, на урожайость сельскохозяйственных растений.

19. Ионизирующие излучения как стимулятор биосинтеза эргостерина.

Работа сессии Отделения химических наук проходила в течение трех дней: на трех тренних и трех вечерних заседаниях. Первый день был посвящен вопросам радиаионной химии, второй — радиохимическим исследованиям осколков, образующихся ри расщеплении различных ядер частицами с большой энергией, протонами, дейтроами и медленными π-мезонами, наконец, в третий день были заслушаны доклады по рименению меченых атомов.

В докладе В. Л. Карпова «Действие ядерных излучений на высокополимерные ещества» были изложены результаты исследований, выполненных под руководством окладчика и академика В. А. Каргина. Изучение изменений механических свойств, астворимости и молекулярного веса полимеров при облучении гамма-лучами кобаль-60 показало, что в зависимости от молекулярного строения полимера преобладает дин из двух типов процессов — сшивание или деструкция. Первый из них преоблаает в полиэтилене, поливинилхлориде, натуральном каучуке и др., второй — в полиобутилене, полиметилметакрилате, поливинилацетате и др. Газы, выделяющиеся ри облучении, содержат главным образом водород и в значительно меньшем количеве вещества состава от C_1 до C_4, образующиеся при разрывах связей на концах цей или в боковых группах.

В докладе Н. А. Бах «Действие излучений на водные растворы неорганических лей» были изложены результаты исследований по облучению растворов солей железа; етодика исследований состояла в определении окислительно-восстановительного понциала Fe^{2+}/Fe^{3+} в момент облучения. Реакции, протекающие в изученной системе, огут быть представлены схемой.

$$2H_2O \rightarrow H_2 + H_2O_2;$$

$$2H_2O \rightarrow 2H + H_2O_2;$$

$$H_2O \rightarrow H + OH;$$

$$Fe^{2+} + OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^-;$$

$$H + H \rightarrow H_2;$$

$$H + H_2O_2 \rightarrow H_2O + OH;$$
$$Fe^{3+} + H \rightarrow Fe^{2+} + H^+;$$
$$2OH \rightarrow H_2O_2;$$
$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH;$$
$$H_2 + OH \rightarrow H + H_2O;$$
$$H + H^+ \rightarrow H_2^+;$$
$$Fe^{2+} + H_2^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2.$$

Кроме того, в этом докладе были освещены результаты исследования облучев
растворов иодистого калия; было обнаружено появление в жидкой фазе J_2 и H_2
которые достигают некоторых постоянных концентраций при суммарных дозах, зави
щих от концентрации иодистого калия. В противоположность иоду выход и стацион
ная концентрация перекиси водорода тем ниже, чем выше концентрация KJ. В докл
был освещен вопрос о действии облучения на водный раствор нитрата натрия. В дан
случае обнаружено образование ионов NO_2^- и перекиси водорода, выход которых
няется с изменением pH и концентрации раствора и достигает четырех молекул
100eV в 1 *M* растворе щелочи.

В докладе М. А. Проскурнина (совместно с В. Д. Ореховым и Е. Б. Барелко) «Сен
билизация и подавление окислительно-восстановительных реакций при радиолизе» п
черкивается особая роль возбужденных молекул растворителя при реакции радиол
в растворе; рассматриваются причины кажущегося недостаточного восстановительн
действия атомного водорода при восстановлении нитратов в растворах; описаны слу
значительного увеличения выхода восстановления нитрата при повышении темпе
туры выше 35° С.

В докладе рассмотрена реакция связывания молекулярного азота при радиол
щелочных растворов, сенсибилизация реакции окисления ионов Fe^{2+} с участием кис
рода при увеличении кислотности раствора. В докладе рассмотрен вопрос о рад
ционно-химическом обесцвечивании растворов метиленового голубого.

Выходы описанных в докладе реакций, в которых предполагается вовлечение в
бужденных молекул, близки к 15 молекулам воды или 20 молекулам спирта на 100
В докладе С. Я. Пшежецкого «Некоторые закономерности механизма и кинети
простейших радиационно-химических реакций (образование озона и окисление азо
были изложены экспериментальные исследования, посвященные выяснению механи
образования озона при облучении жидкого кислорода и жидкой азото-кислород
смеси (1 : 1) гамма-лучами от кобальта-60 и электронами с энергией 240 keV; бы
установлено, что на каждые 100 eV поглощенной энергии образуется около 15 моле
озона; выход окислов азота значительно ниже и составляет 1,5 молекулы на 100
В докладе обсуждается возможный механизм образования озона, существенную р
в котором играет диссоциация молекул кислорода при электронном ударе

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$$

или возбуждение молекул

$$O_2^* + O_2 \rightarrow O_3 + O,$$

или возникающие при облучении ионы кислорода

$$O_2^- + O_2^+ \rightarrow O_3 + O.$$

Реакция окисления азота изучалась методом электронного облучения. Было устан
лено, что при энергии электронов от 16 до 24 eV протекает реакция

$$N_2^+ + O_2 \rightarrow NO + NO^+.$$

При энергии электронов выше 24 eV превалирующим является процесс

$$N_2^+ + O_2 \rightarrow NO_2^+ + N.$$

Возможны также реакции

$$N^+ + O_2 \rightarrow NO^+ + O,$$
$$N + O_2 \rightarrow NO + O,$$
$$N + O_2 + M \rightarrow NO_2 + M.$$

Таким образом, на примере реакций образования озона и окислов азота докладчик по
зал особую роль в образовании молекул продуктов реакции как возбужденных молек
так и ионов, образующихся при облучении реакционной системы.

В докладе Н. А. Перфилова (совместно с Н. С. Ивановым, О. В. Ложкиным, В. И. Остроумовым и В. П. Шамовым) «Делительные ядерные реакции на π-мезонах и быстрых протонах» изложены результаты экспериментальных исследований методом толстослойных фотопластинок взаимодействия медленных π-мезонов с ядрами атомов урана, висмута и вольфрама и протонов с энергиями 460 и 660 MeV с теми же ядрами. В докладе было показано, что при захвате медленных π-мезонов указанными выше ядрами происходит их деление с вероятностями соответственно 0,3—0,4; 0,02; 0,002. Остальные случаи захвата заканчиваются испарением частиц, преимущественно нейтронов.

Распределение продуктов деления урана по пробегам при делении медленными π-мезонами имеет хорошо выраженный максимум.

При изучении взаимодействия протонов с энергиями 460 и 660 MeV с ядрами атомов U, Bi и W получены сведения о распределении делящихся ядер по начальным энергиям возбуждения, а также определены средние энергии возбуждения для делящихся ядер U, Bi и W протонами с энергией 460 и 660 MeV. При возрастании начальной энергии возбуждения делящихся ядер урана и висмута от 100 MeV и выше растет доля несимметричных по пробегам делений, что соответствует также росту числа делений на осколки неравных масс.

Анализ показывает, что деление ядер при больших энергиях возбуждения является конечным результатом, наступающим после того, как ядро в значительной мере охладилось в результате предшествующего процесса испарения нейтронов и заряженных частиц. На основании всех экспериментов по делению тяжелых атомных ядер медленными и быстрыми частицами можно заключить, что энергия возбуждения не переходит в кинетическую энергию осколков делящегося ядра, и можно предположить, что либо энергия возбуждения снимается путем предварительной эмиссии частиц (эмиссионное деление), либо ядро делится в сильно возбужденном состоянии, причем получаются сильно возбужденные осколки, которые охлаждаются путем эмиссии частиц (барьерное деление), либо ядро делится с промежуточного уровня возбуждения (эмиссионно-барьерное деление).

В докладе В. И. Баранова (от своего имени и имени А. П. Виноградова, И. П. Алимарина, А. К. Лаврухиной, Т. В. Барановой, Ф. И. Павлоцкой, А. А. Брагиной и Ю. В. Яковлева) «Радиохимическое исследование продуктов деления Bi, Th, U при бомбардировке протонами с энергией 480 MeV» были изложены экспериментальные исследования по установлению продуктов деления, образовавшихся в результате бомбардировки висмута, тория и урана протонами с энергией 480 MeV. Было установлено, что 1) кривая распределения продуктов деления по массовым числам имеет вид симметричной кривой с одним максимумом, 2) не образуются радиоактивные осколки с длинными цепочками распада, 3) образуется большое число осколков с недостатком нейтронов, 4) осколки, соответствующие левой от максимума части кривой, β-активны,— правой— β^+-активны или испытывают K-захват. Суммарные поперечные сечения деления ядер урана, тория и висмута соответственно равны $2\cdot10^{-24}$; $1,5\cdot10^{-24}$ и $7\cdot10^{-26}$ см^2. Максимум выходов в случае висмута соответствует предварительному вылету примерно 16 нейтронов и 2 протонов, что свидетельствует об эмиссионном характере деления висмута.

В докладе В. Н. Мехедова (совместно с Б. В. Курчатовым, М. Я. Кузнецовой и Л. Н. Курчатовой) «Исследование радиохимическими методами деления вольфрама дейтронами с энергией 280 MeV» были изложены результаты экспериментального радиохимического исследования продуктов деления вольфрама, взятого в форме WO_3, вызванного бомбардировкой дейтронами с энергией 280 MeV. Было установлено, что распределение продуктов по массе и атомному номеру соответствует симметричному делению вольфрама при наличии асимметричных актов деления.

Образование осколков в области максимума выхода сопровождается вылетом 10—13 нейтронов. Полученные факты позволяют считать, что при бомбардировке имеет место наложение эмиссионного деления и деления с возбужденного уровня. Среди продуктов деления были также обнаружены осколки с большим недостатком нейтронов.

В докладе А. К. Лаврухиной (от имени А. П. Виноградова, И. П. Алимарина, В. И. Баранова, Т. В. Барановой, Ф. И. Павлоцкой) «Радиохимическое изучение продуктов расщепления ядер меди и висмута частицами высокой энергии» были изложены экспериментальные радиохимические исследования продуктов расщепления ядер атомов меди, образовавшихся при бомбардировке дейтронами с энергией 280 MeV и протонами с энергией 480 MeV и ядер атомов висмута — протонами с энергией 480 MeV. Исследование показало большое разнообразие ядерных процессов: вылет легких ядер, деление и расщепление ядер, вторичные реакции, приводящие к увеличению порядкового номера. Среди продуктов расщепления атомных ядер меди под действием протонов с энергией 480 MeV преобладают ядра с недостатком нейтронов: однако для радиоизотопов с $Z\leqslant20$ обнаружены только β-активные ядра. Бомбардировка атомных ядер висмута протонами с энергией 480 MeV приводит к образованию продуктов с большим недостатком нейтронов. Наличие ядер Ga^{66} среди продуктов расщепления меди протонами с энергией 480 MeV свидетельствует о протекании вторичных процессов, связанных с увеличением порядкового номера; было установлено, что образование ядер Ga^{66} происходит по реакции ядер меди со вторичными альфа-частицами. Таким образом из двух возможных процессов образования Ga^{66}, Cu^{65} (p, π^-) Ga^{66}; Cu^{63} $(\alpha, n)Ga^{66}$ найдено подтверждение последнего процесса.

В докладе А. Н. Мурина (совместно с Б. К. Преображенским, А. Ю. Ютландовым и М. А. Акимовым) «Реакции глубокого отщепления и деления на сложных ядрах (Cu, La, Bi)» были изложены результаты экспериментального радиохимического исследования продуктов взаимодействия протонов с энергией 660 MeV с атомными ядрами разделенных изотопов меди (Cu^{63} и Cu^{65}), природной меди, протонов с энергией 480 MeV с атомными ядрами лантана, протонов с энергией 480 и 660 MeV с атомными ядрами висмута. Среди продуктов были обнаружены преимущественно атомные ядра с недостатком нейтронов. Во всех изученных случаях (Cu, La, Bi) основная масса продуктов реакции образуется за счет реакции глубокого отщепления, т. е. процесса каскадного выбивания нуклонов из ядер мишени и последующего испарения протонов, нейтронов и альфа-частиц. В процессе испарения из возбужденных ядер нейтроны доминируют над заряженными частицами.

В случае реакции глубокого отщепления с висмутом из его атомных ядер вылетает в среднем 2 протона и 6,5 нейтрона при энергии бомбардирующих протонов 480 MeV и 2 протона и 7 нейтронов при энергии 660 MeV. Каскадно-ядерный процесс и следующий за ним процесс испарения нуклонов не являются единственным механизмом образования продуктов реакции взаимодействия быстрых протонов со сложными ядрами: в случае тяжелых ядер сечение реакции деления составляет значительную часть общего сечения неупругого взаимодействия.

В докладе Л. Н. Курчатова (совместно с В. Н. Мехедовым, Н. И. Борисовой, М. Я. Кузнецовой, Л. Н. Курчатовой и Л. В. Чистяковым) «Радиохимические исследования продуктов расщепления серебра частицами высоких энергий» изложены результаты экспериментальных радиохимических исследований ядерных реакций, протекающих при облучении серебра альфа-частицами с энергией 550 MeV, дейтронами с энергией 280 MeV и протонами с энергией 480 MeV. В докладе подробно описаны химические и физические методы исследования продуктов ядерных реакций. При исследовании было обнаружено около 70 продуктов расщепления серебра. Подавляющее большинство из них, образующееся с большим выходом, характеризуется недостатком нейтронов.

Все эти продукты расщепления серебра (кроме легких ядер) можно рассматривать как результаты последовательного развития двух основных процессов в сложном ядре: внутриядерного каскада и испарения нуклонов из возбужденного ядра.

Начиная с марганца, выход элементов с уменьшением Z возрастает, что указывает на иной механизм образования ядер, отличный от механизма испарения. Наибольший выход легких ядер приходится на продукты C^{11}, Na^{24}, P^{32}. Вылет наиболее легких ядер Li, Be из ядер атомов серебра обусловлен, возможно, их испарением из сильно возбужденного ядра; возможно также их выбивание бомбардирующей частицей без предварительной стадии возбуждения всего ядра. Механизм выбивания, по-видимому, играет существенную роль и для вылета более тяжелых ядер вплоть до $Z=10$. Образование ядер типа Na^{24}, P^{32}, K^{41}, вероятно, преимущественно идет по механизму деления с возбужденного уровня.

В докладе Б. В. Эршлера (совместно с Г. М. Кукавадзе, М. П. Аникиной, Л. Л. Гольдиным) «Выход изотопов церия и неодима в осколках деления урана-233» были изложены результаты масс-спектрометрического исследования осколков в образце U^{233}, длительное время облученного в ядерном реакторе. Из 60,75 мг урана разделилось 11,9 мг. После облучения и полугодовой выдержки образец вместе с платиновой оболочкой растворялся в царской водке на холоду. Редкие земли, выделенные на иттриевом носителе, были подвергнуты масс-спектрометрическому анализу. Для определения выхода осколков был применен метод изотопного разбавления. Измерялся изотопный состав естественного неодима и церия, изотопный состав тех же элементов в продуктах деления и изотопный состав смеси естественных и осколочных элементов. Установлено, что кривая выходов осколков деления у урана-233 в изученной области тяжелых масс (140—150) подобна соответствующему участку кривой для урана-235 и сдвинута относительно нее в сторону легких масс на одну единицу массы.

В докладе А. И. Бродского «Исследование строения и реакционной способности химических соединений при помощи изотопов» были освещены экспериментальные исследования изотопов обмена для изучения строения и реакционной способности различных веществ. Так было установлено, что обмен водорода в связях X—H определяется строением электронной оболочки атома X. Если она содержит неподеленные пары, то обмен всегда идет очень быстро в молекулярном комплексе и не связан с электролитической диссоциацией. Если неподеленных пар нет, то возможность обмена и его скорость зависят от строения молекул, заместителей и кислотно-основных свойств среды. Обмен этого типа (например, в связях C—H органических соединений) протекает посредством электролитической диссоциации или в электрофильном комплексе Ингольда. Эти представления были подтверждены изучением обмена в солях аммония, трисиланах, кислородных кислотах фосфора.

В кетонах найдена сильная зависимость подвижности водорода от σ—π-сопряжения. В ацетатах и кетонах влияние σ—π-сопряжения ослабляется присутствием другой, конкурирующей с ней цепью σ—π или π—π-сопряжения. В насыщенных углеводородах легко идет обмен всех атомов водорода на атомы дейтерия (с D_2SO_4); если молекула имеет третичный углерод, то обмен идет по цепному механизму с участием карбониевых ионов. В сильно кислых или сильно основных донорах быстро идет обмен углеводоро-

дов при наличии электронно-акцепторных и, соответственно, донорных заместителей. В фенолах H обменивается между гидроксилом и ядром; в толуоле нет таутомерии и нет ни обмена H между метильной группой и ядром, ни миграции H в ядре. В водородной связи бензхингидрона водород локализован, но при нагревании медленно переходит от одного ядра к другому с потенциальным барьером 32 ккал/моль. В реакциях восстановления спиртов, диазониевых солей и в ряде других реакций восстановления-окисления, водород переходит к связи C—H от связи C—H (а не O—H). При помощи N^{15} выяснен механизм нескольких реакций образования вторичных аминов из первичных. Обмен свободных и связанных радикалов в некоторых алифатических соединениях в растворе связан с легкостью алкилирования ими. Изучение кинетики обмена кислородных атомов в ряде анионов неорганических кислот и солей подтвердило механизм обмена при образовании ортоформ с повышением координации центрального иона.

Обмен галогенов в галогеналкилах существенно зависит от строения радикала. При помощи S^{35} выяснен механизм ряда реакций образования, взаимных превращений и разложения политионатов. Они идут путем переноса сульфитных и тиосульфитных групп. Установлено строение политионатов из неразветвленных полисульфидных цепочек с группами SO_3 на обоих концах.

В докладе А. А. Гринберга «Исследования строения и превращений комплексных соединений методом меченых атомов» был сформулирован ряд заключений: процессы обмена и замещения аддендов во внутренней сфере могут осуществляться при посредстве различных механизмов. В протекании процессов обмена и замещения могут играть роль все виды равновесных превращений: ионные, сольватационные, кислотно-основные, окислительно-восстановительные и миграционные, свойственные данному соединению в данном растворе.

Установление некоторых подобных равновесий сопровождается образованием промежуточных продуктов типа молекулярных соединений и свободных радикалов, которые также могут принимать существенное участие в обмене; процесс изотопного обмена у иона $[Pt\,Br_4]^{--}$ в изученном интервале концентраций протекает в основном через промежуточно образующиеся аква-ионы; в изотопном обмене в ионе $[Pt\,Br_6]^{--}$ и вообще в ионах $[PtX]^{--}$ существенную роль играют окислительно-восстановительные явления; прочность соединения в смысле распада на ионы, измеряемая константой нестойкости, не обязательно определяет скорость обмена аддендов, координированных при центральном атоме; в ряде случаев установлено, что чем прочнее комплекс (в смысле распада на ионы), тем быстрее обмен; факты обмена в применении к отдельным системам могут быть объяснены либо образованием неустойчивых промежуточных продуктов присоединения типа NiX_5^{--} или PtX_5^{--}, либо тем, что обмен идет не через ионы, а посредством окислительно-восстановительных равновесий типа $PtX_6^{--} \rightleftarrows PtX_4^{--} + X_2$, либо, наконец, неодинаковой скоростью установления сольватационных равновесий; существенную роль может играть эффект трансвлияния; не подтверждаются опытом попытки установления однозначного соответствия между скоростью обмена и «степенью ковалентности» или «степенью ионности связи»; попытка связать скорость обмена с наличием плоскостной или октаэдрической конфигурации комплексного иона не является обоснованной.

В докладе В. И. Кузнецова «Органические соосадители в аналитической химии» были освещены методы выделения микроэлементов при помощи органических соединений или, как их называют, «органических соосадителей». Эти последние способны осаждать микроколичества элементов из чрезвычайно разбавленных их растворов, количественно выделяя, например, 10^{-6} г элемента из объема в несколько кубических метров. Особенности органических соосадителей следующие: из осадков органические соосадители могут быть удалены сжиганием; по сравнению с неорганическими осадки органических соединений почти не адсорбируют неорганические ионы. Это позволяет простыми и немногочисленными приемами производить извлечение соосадительных микроэлементов из смесей очень сложного состава; некоторые органические соосадители обладают высокой избирательностью действия. Механизм действия органических соосадителей большей частью основан на образовании твердых растворов. В отдельных случаях соосаждение напоминает экстрагирование, представляя собою как бы «экстрагирование твердыми экстрагентами».

Соосаждаемый элемент должен присутствовать в растворе в виде таких ионов, которые с применяемым для соосаждения органическим реагентом могут образовывать малорастворимые соединения. Соосадителями служат малорастворимые галогенидные или иные соли тяжелых, объемистых, органических катионов: метилвиолета, кристаллвиолета, метиленовой голубой, родамина Б и других основных красителей, аминоазосоединений и т. д. Применяя малорастворимые соли органических катионов с тяжелыми органическими анионами, можно осаждать и катионы элементов, особенно комплексные, если такие катионы дают малорастворимые соли с применяемыми органическими анионами.

Соосадителями могут быть и несолеобразные органические соединения (фенолфталеин, β-нафтол), применяемые в виде спиртовых растворов и особенно пригодные для соосаждения элементов в виде комплексных и внутрикомплексных соединений. Органические соосадители полезны для улучшения существующих и разработки новых методов выделения радиоактивных изотопов без носителя.

В докладе Е. Н. Гурьяновой, В. Н. Васильевой и Л. С. Кузиной «Обмен серы в полисульфидах и некоторых ускорителях вулканизации» были изложены результаты экспериментальных исследований по обмену атомов серы при взаимодействии трисульфитов R—S—S—S—R, дисульфидов R—S—S—R соединений, в молекулах которых есть связи C—S, либо связи C=S (т. е. тионовую серу), с радиоактивной элементарной серой и, в ряде случаев, с соединениями, содержащими радиоактивную серу (дисульфиды и др.). Было установлено, что средние атомы серы в органических полисульфидах (например, в R—S—S—S—R) сравнительно легко вступают в реакцию обмена с элементарной серой; существенное влияние на обменоспособность средних атомов серы в органических трисульфидах R—S—S—S—R оказывают радикалы. Средние атомы серы полисульфидов способны обмениваться также со средними атомами серы других полисульфидов.

Изучение механизма обмена серы между полисульфидами позволило установить, что эти соединения обмениваются группами R—S, и сделать вывод о радикальном механизме обмена группами R—S между дисульфидами и соответствующими тиолами и что скорость обмена в основном определяется прочностью связи S—S в дисульфидах.

Обменоспособность серы в соединениях, содержащих связи, в значительной степени зависит от строения молекул и определяется в основном прочностью этих связей; обмен серы в соединениях, содержащих C=S связи, т. е. тионовую серу, происходит значительно труднее, чем в аналогичных соединениях с C—S связями и по иному механизму.

В докладе Г. П. Миклухина «Подвижность серы в связях с углеродом и механизм действия ускорителей вулканизации каучука» изложены результаты исследования подвижности двухвалентной серы органических соединений в связях C—SH,

C — SC, CS — SC, C = S, $C{\overset{\displaystyle S}{/\!\!/}\atop\underset{\displaystyle SH}{\backslash}}$, полученные при изучении реакций обмена соответствующих соединений с радиоактивной серой. Особое внимание уделено изотопному обмену серы и сероводорода с органическими серусодержащими соединениями, являющимися ускорителями вулканизации каучука. Установлено, что сера, входящая в состав органических соединений в связях C—SH, C—SC и CS—SC, мало подвижна и не обменивается со свободной серой или серой в H_2S. Напротив, сера тионовой группы C=S и центральный атом серы трисульфидов обладают большой подвижностью. Еще более подвижна сера в дитиокарбоксильной группе. Найденные закономерности могут быть объяснены, если принять, что подвижность серы в исследованных соединениях зависит от полярных факторов и для C=S связей увеличивается с увеличением полярности последних.

В большинстве случаев соединения, обладающие более подвижными атомами серы, являются в то же время и более перспективными ускорителями вулканизации каучука; однако полного параллелизма нет. Можно предположить, что активирование серы ускорителями связано с образованием промежуточного соединения, способного ступенчато отщеплять атомы (или группы атомов) серы, переходящие в реакционную среду и производящие вулканизацию. Образование таких активных осколков может происходить за счет разрыва только S—S, но не C—S связей, тогда как для осуществления обмена необходим разрыв более прочной связи между серой и углеродом. Этим можно объяснить данные о значительно меньшей скорости изотопного обмена серы в каптаксе по сравнению со скоростью вулканизации в присутствии этого ускорителя.

В докладе С. Т. Конобеевского приведены результаты экспериментального исследования физических свойств чистого плутония, причем установлено существование α, β, γ, δ, η, и ε фаз, с точками перехода соответственно 119, 218, 310, 450, 472° и точкой плавления 640°. Кроме того, в докладе изложены описания диаграмм состояния Pu—Be, Pu—Pb, Pu—V, Pu—Cr, Pu—Mn, Pu—Fe, Pu—Ni, Pu—Os и тройной системы Pu—Fe—U.

К. А.

СОДЕРЖАНИЕ

етоды и техника физико-химического исследования

Дискуссия

Письма в редакцию

Хроника

ИСПРАВЛЕНИЕ К СТАТЬЕ

Г. В. Самсонова и В. С. Нешпора

«ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ СПЛАВОВ ИЗОМОРФНЫХ БОРИДОВ»

Журнал физической химии, 29, вып. 5, 1955 г.

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
844	17 снизу	Вследствие этого является непонятным смещение минимума на кривой	Вследствие этого является понятным смещение минимума на кривой

ИСПРАВЛЕНИЕ К СТАТЬЕ

Л. А. Николаева

«КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ВОПРОСАМ КАТАЛИЗА В ПАРИЖЕ».

Журнал физической химии, 29, вып. 7, 1955.

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
1347	21 сверху	Г. М. Жаброва исследовала каталитическую активность гетерогенных катализаторов с точки зрения теоретических экспозиций школы С. З. Рогинского.	Г. М. Жаброва исследовала каталитическую активность гетерогенных катализаторов с точки зрения теоретических позиций школы С. З. Рогинского